

In-situ Untersuchungen zur Entstehung von Oberflächengittern in Polymeren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaft
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Experimentalphysik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Dipl.-Phys. Oliver Henneberg

Potsdam, 16. Februar 2004

Gutachter:

Prof. Dr. D. Neher

Prof. Dr. U. Pietsch

Prof. Dr. M. Tolan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Entstehung von Oberflächengittern	5
2.1	(Photo-) chemische und (photo-) physikalische Grundlagen	5
2.2	Einflussparameter auf die Oberflächengitterbildung	15
2.3	Theoretische Betrachtungen zur Entstehung von Oberflächengittern	19
3	Experimentelle Untersuchungen von polymeren Oberflächengittern	25
3.1	Streuung am Gitter	25
3.2	Röntgenstreuung	27
3.3	Streuung mit sichtbarem Licht	37
3.4	Aufbau eines optischen Labors	39
3.5	Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop (AFM)	43
3.6	Experimente mit Synchrotronstrahlung	45
3.7	Hochauflösende Röntgenstreuexperimente	50
3.8	In-situ Röntgenstreuung bei der Gitterbildung	60
3.9	Einfluss der Polarisation des Schreiblasers auf die Dynamik	72
3.10	Pulsartiges Schreiben von Oberflächengittern	76
3.11	Temperaturabhängige Einschreibung	82
3.12	Löschen von Oberflächenstrukturen und Selbstorganisation durch Heizen	85
3.13	Photoelektronenspektroskopie	90
4	Diskussion der Ergebnisse	96
5	Ausblick	100
6	Zusammenfassung	101
A	Berechnung der Streukurven aus CCD-Bildern	106
B	Berechnung der Intensitäten der einzelnen Maxima in einer Streukurve	107
C	Verzeichnis der verwendeten Symbole	111
D	Summary	112
	Literatur	113

“Love is a good thing but a golden bracelet is forever”¹
“Theory is a good thing, but a good experiment is forever”²

1 Einleitung

Im Jahre 1994 wurde ein neuer Effekt beobachtet, bei dem ein festes Polymer unter Bestrahlung mit Licht makroskopisch seine Form verändert.^{3,4} Dieser Effekt ist in vieler Hinsicht interessant. Zum einen ist bisher keine geschlossene Theorie bekannt, mit der man alle experimentellen Ergebnisse erklären kann; zum anderen ergeben sich viele Anwendungsmöglichkeiten.

Um sich ein erstes Bild über das Phänomen zu machen, wird die Erzeugung eines sinusförmigen Oberflächenreliefs aus einem ursprünglich ebenen Polymerfilm betrachtet (Abbildung 1). Dazu wird ein kohärenter Laserstrahl, in der Grafik von links unten kommend, zuerst mit einem Strahlteiler geteilt. Beide Teilstrahlen werden an zwei Spiegeln reflektiert und überlagern sich schließlich am Probenort. So entsteht im Polymerfilm ein Interferenzmuster mit periodisch variierender Intensität oder Polarisationsrichtung, unter dessen Einwirkung sich dann das Oberflächengitter bildet. Dass sich tatsächlich die Form der Oberfläche geändert hat, kann man z. B. mit einem Atomkraftmikroskop nachweisen (Abbildung 2).

Erste Experimente haben schnell nachweisen können, dass weder Materialabtrag noch thermisch induzierte Diffusion als einfache Erklärung dienen können. Weiter wurde beobachtet, dass der Effekt nur bei Polymeren auftritt, die unter Bestrahlung ihre Konformation ändern können, wie es beispielhaft für ein Polymer in Abbildung 3 gezeigt ist. Von entscheidender Bedeutung ist die Energie, Polarisationsrichtung sowie die Intensitätsverteilung des eingestrahlten Lichts.⁵ Damit sich die Intensitätsverhältnisse auf der Probe nicht ändern, darf sich das Interferenzbild während des Schreibens nicht verändern und der Schreibplatz muss dementsprechend schwingungsfrei aufgebaut sein. Dies sind ähnliche Anforderungen, wie sie an einen Holographieaufbau gestellt werden; so dass sich das Reliefschreiben und die Holographie in dieser Hinsicht gleichen.

Um die experimentellen Ergebnisse zu erklären, wurden verschiedene Theorien entwickelt. So kann das Modell der elektrischen Gradientenkraft bei Kenntnis der Bestrahlungsbedingung die finale Materialverteilung vorhersagen.^{6,7} Ausgehend vom auftretenden Materialfluss wurden viskoelastische Transportmodelle angepasst, um dynamische Aussagen machen zu können.⁸ Der Materialtransport findet aber etwa 100K unterhalb der Glastemperatur des Polymers statt, so dass die Bewegung der Moleküle eigentlich vollständig eingefroren sein sollte. Die elektrische Gradientenkraft ist zu klein, um eine Translation der Moleküle zu erklären. Einige Modelle sagen neben der Bildung eines Oberflächengitters auch die Entstehung einer Dichtemodulation voraus.⁹ Eine solche Dichteänderung konnte jedoch bislang nicht beobachtet werden.

Generell fehlt bisher ein theoretisch befriedigender Zusammenhang zwischen der mikroskopi-

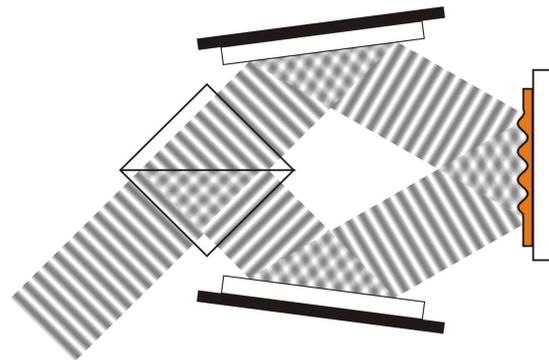


Abbildung 1: Durch die Überlagerung zweier Laserstrahlen entsteht ein Interferenzmuster, das in einem Polymerfilm (rechts) ein Oberflächengitter erzeugt.

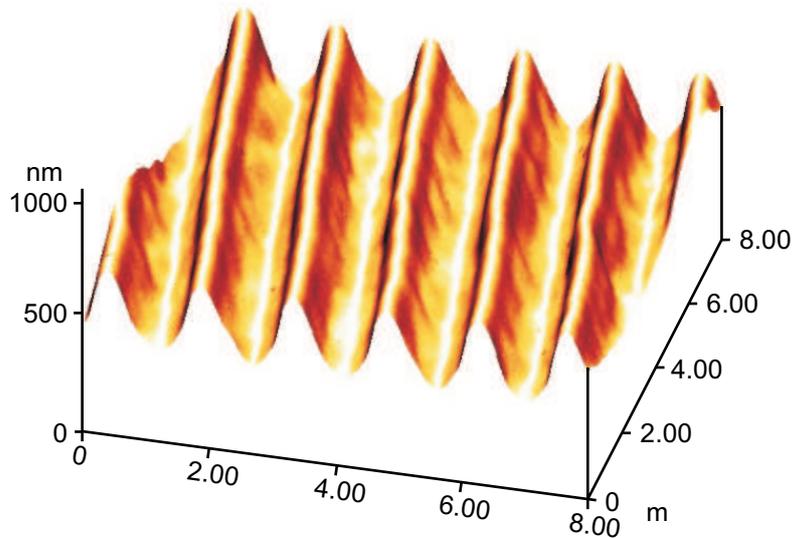


Abbildung 2: Bild eines Oberflächengitters, das mit einem Atomkraftmikroskop (AFM) aufgenommen wurde.

schen Änderung der Konformation einzelner Polymersegmente und dem makroskopischen Materialfluss. Um diese Welten miteinander zu verbinden, ist es notwendig über die gesamte Längen- und Zeitskala Informationen zu gewinnen.

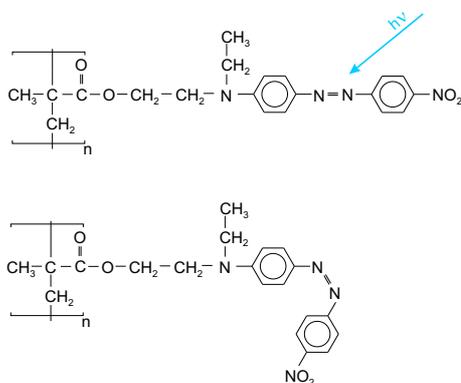


Abbildung 3: Gezeigt ist die Konformationsänderung eines Polymers (pDR1M) bei Bestrahlung mit Photonen ($h\nu$).

während des Einschreibens (in-situ) durchzuführen. Die Röntgenstreuexperimente müssen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden, um genügend Streuintensität zu erhalten.

Bislang wurden noch keine Hologramme in-situ mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Während bei holographischen Aufnahmen jegliche Bewegung wegen der Schwingungsgefahr vermieden wird, so ist am Synchrotronmessplatz eine Probenbewegung zwingend notwendig. Eine Verknüpfung beider Systeme ist somit eine große Herausforderung aus mess- und experimentiertechnischer Sicht.

Bislang wurden Untersuchungen zur Gitterbildung überwiegend mittels Lichtstreuung durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Materialeigenschaften als auch die Bestrahlungsbedingungen variiert. Im Vergleich zu sichtbarem Licht ist die Röntgenstrahlung wegen ihrer kürzeren Wellenlänge empfindlicher für kleine Höhenänderungen. Die weltweit ersten Röntgenstreuexperimente wurden von dieser Arbeitsgruppe an schon fertig entwickelten Oberflächengittern durchgeführt.

In dieser Arbeit soll die Gitterbildung mittels Röntgenstreuung untersucht werden. Dazu ist der Prozess in verschiedenen Stadien zu analysieren, bei denen die Proben unterschiedlich lange beleuchtet wurden. Zur Verfolgung der Dynamik ist es notwendig, die Röntgenstreuung

Anwendungen

Die Erweiterung der Kenntnisse über die Entstehung der Oberflächengitter ist in erster Linie ein Punkt für die Grundlagenforschung. Trotz Defiziten in der theoretischen Erklärung des Phänomens sind bereits jetzt vielfältige Anwendungen möglich. Mit Mehrfach-Belichtungen oder Bestrahlungen durch Masken lassen sich auch kompliziertere Strukturen herstellen, so ist im Kapitel 3.5 in Abbildung 23 z. B. ein Kreuzgitter gezeigt.

Die holographische Erzeugung weist gegenüber anderen traditionellen Herstellungsverfahren zahlreiche Vorteile auf. So sind u. a. keine nasschemischen Zwischenschritte notwendig, wie beim Ätzen, und es ist eine kontaktfreie Herstellung möglich, wodurch die Kontamination mit Staubpartikel vermindert werden kann. Ein Nachteil besteht noch in der geringeren Geschwindigkeit des Schreibvorgangs, verglichen z. B. mit Pressmethoden.

Oberflächenreliefs lassen sich als Strahlteiler,¹¹ Wellenleiter und -koppler,¹²⁻¹⁵ als Datenspeicher,¹⁶ Sicherheitsetikett für Qualitätsprodukte,¹⁷ Polarisationsdiskriminatoren und zur Orientierung von Flüssigkristallzellen einsetzen oder sie dienen selbst als Master-Masken für eine Massenfertigung von Oberflächenreliefs.¹⁸⁻²¹ Als Wellenlängenschieber lassen sich Oberflächengitter im infraroten Wellenlängenbereich nutzen,²² ferner vergrößern sie die Ausbeute von Polymer-Photodioden.²³ Ebenso ist es möglich, die Leistung eines Lasers zu erhöhen, in dem man die Resonatorspiegel durch ein Oberflächengitter ersetzt. In DFB-Lasern (*distributed feedback laser*) wird die Laserschwelle durch Ausnutzung der Wellenleitereigenschaften und der Bragg-Streuung im Gitter gesenkt. Die-

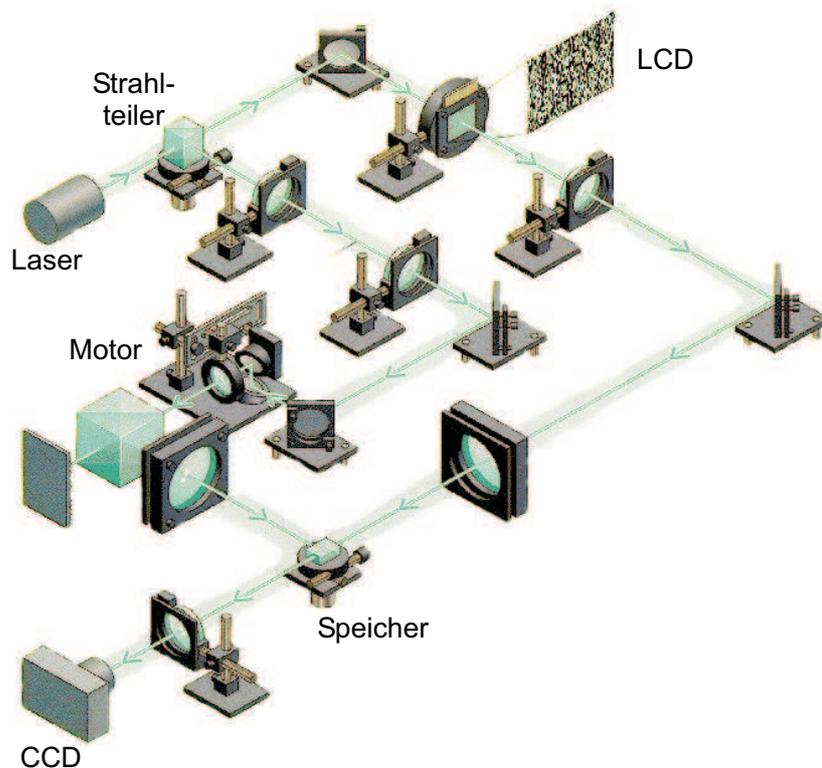


Abbildung 4: Mittels eines LCDs werden Daten erzeugt und durch die Überlagerung zweier Laserstrahlen in den holographischen Speicher geschrieben. Mit dem Referenzstrahl (linker Strahlengang) lassen sich die Daten durch eine CCD-Kamera wieder auslesen (Abbildung nach¹⁰).

ser Effekt, der bei Hochleistungs-Halbleiterlasern seit längerem verwendet wird,²⁴ konnte auch an polymeren Oberflächengittern gezeigt werden.^{25,26}

Zwei einander gegenüberliegende Oberflächengitter können als fokussierendes Element für Röntgenstrahlung eingesetzt werden. Dabei zeichnen sich Polymere auf Grund ihrer geringeren Absorption gegenüber schwereren Elementen aus.²⁷

Es sollte auch möglich sein, Oberflächengitter als Photomaske für die Lithographie zu verwenden, um dreidimensionale Strukturen herzustellen.²⁸ Für Quantencomputer werden veränderbare Komponenten benötigt, wie Quantendots und Quantendrähte. Eine löschbare elektrostatische Lithografie befindet sich gerade in der Entwicklung, so dass veränderbare polymere Oberflächenstrukturen auch dort ihre Anwendung finden können.²⁹

Allgemein können sich azobenzehaltige Polymere unter homogener Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge ausdehnen oder zusammenziehen.³⁰ Mit einem azobenzehaltigen Molekül lässt sich die kleinste Maschine erstellen, die optische Energie in mechanische umwandelt.³¹ In Monodomänen von nematischen Elastomeren wurden reversible Formänderungen von bis zu 400% beobachtet. Diese können als Konverter zur Umwandlung von Lichtenergie in mechanische Energie dienen.³² So ist es auch denkbar, dass sich z. B. künstliche Muskeln herstellen lassen, in denen sich ein dünner Film unter Beleuchtung reversibel dehnt und wieder kontrahiert.³³ Von grundlegender Bedeutung ist die Konformationsänderung durch Lichteinfluss für die Funktionsweise von Photorezeptoren in biologischen Systemen.³⁴

Polymere lassen sich auch als holographische Datenträger nutzen. In Abbildung 4 ist der prinzipielle Aufbau eines holographischen Speichersystems zu erkennen. Das parallele Schreiben mittels eines LCD-Arrays und das parallele Auslesen mit einer CCD-Kamera ermöglicht hohe Übertragungsraten. Wird die Tiefe des Materials ausgenutzt, so entstehen sehr große Speicherkapazitäten. Eine weitere Erhöhung der Datendichte ist möglich, wenn nicht nur eine zweiwertige Information (0, 1) gespeichert wird, sondern pro Speicherposition eine größere Zahl dargestellt werden kann.^{35,36} Eine Übersicht der wichtigsten Speichermedien und zwei ihrer wichtigsten technischen Parameter sind in Tabelle 1 gegenübergestellt.³⁷⁻⁴¹ Die zusätzlich in der Raumfahrt benötigte Strahlungsfestigkeit (1Mrad) eines nichtflüchtigen Datenspeichers kann von Oberflächengittern gut erfüllt werden.⁴²

Datenspeicher	CD	DVD	Festplatte	Hologramm
Kapazität in Gbits/cm ² bzw. cm ³	0.06	17	65	1000
Datenübertragungsrate / Mbit/s	10	20	2000	10000

Tabelle 1: Ein Vergleich der Kapazitäten und Datenübertragungsraten zeigt das großes Potenzial holographischer Speichersysteme

2 Einführung in die Entstehung von Oberflächengittern

2.1 (Photo-) chemische und (photo-) physikalische Grundlagen

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie führt zu einer Vielzahl von verschiedenen Effekten. Neben der elastischen Streuung (ohne Energieübertrag), der inelastischen Streuung (mit Energieübertrag), der Doppelbrechung und dem Dichroismus, ist vor allem die Absorption zu nennen. Diese führt zu weiteren Effekten, wie dem inneren und äußeren Photoeffekt, Photolumineszenz, Photopolymerisation, Photoisomerisation, Erwärmung u. v. a. In diesem Kapitel werden die für die Experimente in dieser Arbeit wichtigsten Aspekte der Spektroskopie und der Doppelbrechung betrachtet. Die Temperatur ist bei der Dynamik ein wichtiger Einflussparameter. Besonders bei Phasenübergängen ändern sich die physikalischen Eigenschaften eines Systems beträchtlich und aus diesem Grunde wird auf den hier wichtigen Glasübergang bei Polymeren eingegangen. Für die Bildung von Oberflächengittern zeigten sich azobenzehaltige Polymere als besonders geeignet. Sie werden deshalb ausführlicher betrachtet, wobei besonderes Augenmerk auf die Konformationsänderung gelegt werden soll. Ferner wird im letzten Abschnitt die Synthese des in dieser Arbeit untersuchten photoaktiven Polymers pDR1M erklärt. In späteren Kapiteln wird auf die Licht- und Röntgenstreuung (Kapitel 3.1 und 3.2) sowie den Photoeffekt (Kapitel 3.13) ausführlicher eingegangen.

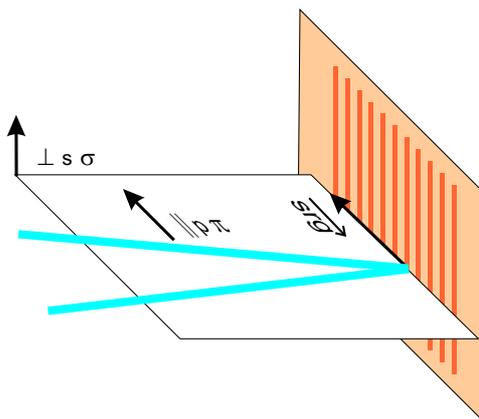


Abbildung 5: Von den beiden, auf der Probe interferierenden Laserstrahlen wird die Einfallsebene aufgespannt. Sie dient als Bezugsebene für die Richtungen parallel (\parallel , p oder π) und senkrecht (\perp , s oder σ). Die Berge und Täler des Oberflächenreliefs zeigen immer in die senkrechte Richtung, der Gittervektor \vec{srg} liegt parallel zur Einfallsebene.

In der Literatur finden sich, je nach Bezugssystem, für die Orientierungen s und p sowie σ und π verschiedene Angaben. In dieser Arbeit wird die häufiger anzutreffende Version verwendet, welche durch die in Abbildung 5 gezeigte Geometrie gegeben ist. Von den beiden auf der Probe interferierenden Laserstrahlen wird die Einfallsebene aufgespannt. Liegt die Polarisationsebene parallel zur Einfallsebene, so trägt sie den Index \parallel , p oder π . Steht die Polarisation senkrecht zur Einfallsebene, so wird der Index \perp , s oder σ verwendet. Entlang der senkrechten Richtung \perp , s bzw. σ verlaufen die Berge und Täler des Oberflächengitters. Der Gittervektor \vec{srg} liegt in der Oberfläche und in der parallelen Richtung \parallel , p bzw. π .

2.1.1 Spektroskopie

Nach dem ersten Gesetz der Photochemie (Grotthuss-Draper-Gesetz) muss ein Photon absorbiert werden, damit es zu photochemischen Veränderungen kommen kann. Das zweite Gesetz der Photochemie (Stark-Einstein-Gesetz) besagt, dass nur ein Photon für eine chemische Veränderung notwendig ist.^{43,44} Nach Absorption eines Photons und einer Konformationsänderung kann ein Molekül entweder strahlend oder nichtstrahlend in den Grundzustand übergehen. Die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich aus einer elektrischen Energie E_{elec} , einer vibronischen Energie E_{vib} , einem Anteil aus einer Rotationsbewegung E_{rot} und einer Translation E_{trans} zusammen

$$E_{mol} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} \quad (1)$$

mit $E_{elec} \gg E_{vib} > E_{rot}$. Wegen der Beziehungen $\lambda = \frac{c}{\nu}$, $E = qU$ und $E = h\nu$ kann die Wellenlänge λ sowohl in eV als auch in nm gemessen werden. Die Energien und Übergänge werden im Jablonski-Diagramm oder einer Potentialenergie-Oberflächengrafik dargestellt (siehe Abbildung 10), wobei es für die einzelnen Energieniveaus und Übergänge verschiedene Bezeichnungen gibt. In dieser Arbeit werden überwiegend die Bezeichnung nach Kasha benutzt. Die Molekülbindungen werden folgendermaßen benannt: σ Einfachbindung, π Doppelbindung und δ Dreifachbindung; σ^* , π^* , δ^* sind die dazugehörigen antibindenden und n_σ , n_π , n_δ sind die nicht gebundenen Zustände.⁴³ Mittels spektroskopischer Methoden werden die Energieniveaus und die Übergänge gemessen. Dabei werden z. B. $n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge angeregt, und die Schwächung eines Probenstrahles wird aufgezeichnet. Mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes lässt sich dann die Absorption A bestimmen

$$A = \log \frac{I}{I_0} = a l$$
$$I = I_0 \cdot 10^{-a l}, \quad (2)$$

wobei I die durchgelassene Intensität ist, I_0 die ursprüngliche Intensität, a der relative Absorptionskoeffizient und l ist die Weglänge der Absorption. Die Energieniveaus sind molekülspezifisch und lassen sich quantenmechanisch berechnen. Aus Gleichung 2 lässt sich auch die Eindringtiefe bestimmen, bis zu der noch nennenswert Intensität dringt.

2.1.2 Doppelbrechung und Dichroismus

Bei der photoinduzierten Anisotropie, die auch als Weigert-Effekt bekannt ist, wird Doppelbrechung oder Dichroismus durch resonantes polarisiertes Licht induziert. Bei der Doppelbrechung ist der Brechungsindex n abhängig von der Polarisationsrichtung eines Strahls. Bekannt ist dieser Effekt für optisch aktive Kristalle (LiNbO_3 , BaTiO_3), Polymere, Gläser, organische Kristalle, Flüssigkristalle, Dispersionen und ferroelektrische Flüssigkristalle.⁴⁵ Für die in dieser Arbeit untersuchten Polymere tritt lineare Doppelbrechung auf, bei der die Vorzugsrichtungen senkrecht aufeinander stehen und die dazugehörigen Brechungsindizes mit n_{\parallel} und n_{\perp} bezeichnet werden. Die Doppelbrechung ist die Differenz der Brechungsindizes

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}, \quad (3)$$

wobei die Doppelbrechung ortsabhängig sein kann $\Delta n = \Delta n(r)$. In Orientierungsgittern ändert sich die Doppelbrechung periodisch.

Die Bildung der Doppelbrechung lässt sich mit der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion beschreiben

$$\Delta n = a \left\{ 1 - \exp \left[- (t/\tau_s)^{\beta_s} \right] \right\}, \quad (4)$$

in der τ_s eine charakteristische Wachstumsgeschwindigkeit, β_s die Breite der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeiten und a das Maximum der erreichbaren Doppelbrechung ist.⁴⁶ Eine ebenfalls häufig verwendete Beschreibung erfolgt mit einer Biexponential-Funktion

$$\Delta n = a_1 (1 - \exp(-k_a t)) + a_2 (1 - \exp(-k_b t)). \quad (5)$$

Hier ist k_a eine schnelle und k_b eine langsame Wachstumsrate. Die Biexponential-Funktion zur Beschreibung der Relaxation lautet

$$\Delta n = a_3 (1 - \exp(-k_c t)) + a_4 (1 - \exp(-k_d t) + a_5), \quad (6)$$

k_c ist eine schnelle Relaxation und k_d eine langsame. Die Parameter a_{1-5} bestimmen die Stärke der einzelnen Summanden.

Für die Absorption gelten die analogen Zusammenhänge wie beim Brechungsindex, mit den Bezeichnungen A_{\parallel} , A_{\perp} und dem Dichroismus $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$. Die Ausbildung der Doppelbrechung und des Dichroismus lässt sich mittels Monte-Carlo-Kinetiken per Computersimulation berechnen.⁴⁷⁻⁵²

2.1.3 Der Glasübergang

Der Glasübergang ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Die Glastemperatur T_g lässt sich über die Änderung der Wärmekapazität eines amorphen Polymers bestimmen. Im festen Glaszustand zeigen Polymere eine höhere Viskosität als im flüssigen Zustand, wobei sich die Viskosität am Glasübergangsbereich sehr stark ändert. Amorphe Polymere ändern ihre Viskosität beim Schmelzen bzw. Erstarren stetig, so dass man sie im glasartigen Zustand auch als unterkühlte Flüssigkeit bezeichnet. Wie die Polymere beim Phasenübergang ihre mechanische Festigkeit erhalten, ist bislang nicht vollständig verstanden und Gegenstand aktueller Forschung.^{53,54} Man kann die Änderung einer physikalischen Größe im Glasübergangsbereich häufig mit einer Kohlrausch-Williams-Watts Funktion

$$F(t) = e^{-(t/\tau)^{\beta}} \quad (7)$$

beschreiben, mit $\beta \leq 1$. Die Viskosität folgt dabei zumindest in einem gewissen Temperaturbereich der Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung

$$\eta = A e^{-\frac{B}{T-T_0}} \quad (8)$$

oder einer Arrhenius-Funktionalität

$$\eta = A e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (9)$$

Für die Viskoelastizität kann man grob fünf Bereiche unterscheiden, die in Abbildung 6 zu erkennen sind. Eine einfache Näherung zur Beschreibung der Dehnung ε als Folge einer Krafteinwirkung ist das Voigt-Kelvin-Modell. Es entspricht der Parallelschaltung einer Feder (elastischer Anteil) und einem Dämpfungsglied (viskoser Fluss) und man erhält

$$\varepsilon(t) \sim \sigma_0 \left(1 - e^{-t/\tau_R} \right), \quad (10)$$

wobei τ_R die Retardationszeit t , σ_0 die Anfangsbelastung und ε die Dehnung ist.⁵⁵

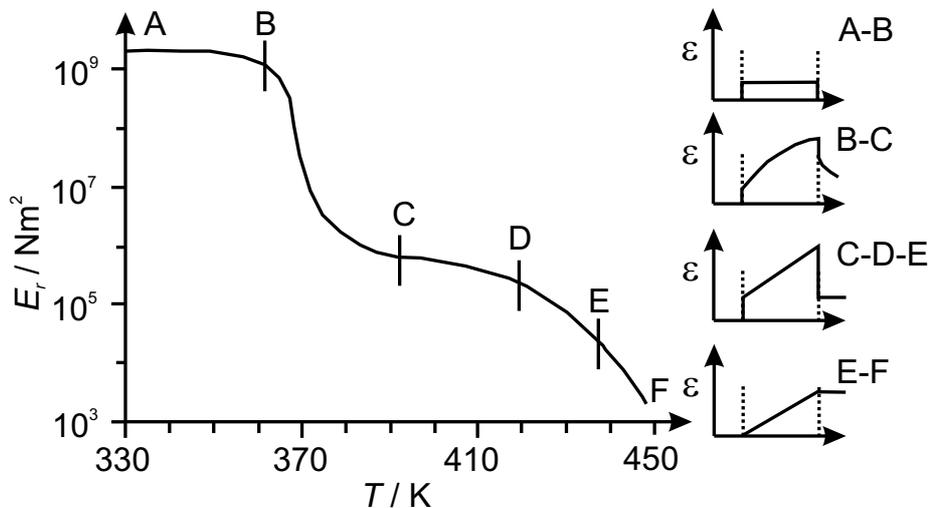


Abbildung 6: Typisches Beispiel der verschiedenen Viskoelastizitätsbereiche für ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von $T_g \approx 370\text{K}$ (Polystyrol). In der linken Grafik ist der Relaxationsmodul E_r als Funktion der Temperatur aufgetragen. Rechts sind die entsprechenden Dehnungs(ε)-Zeit-Kurven dargestellt. Zwischen der vollständigen Relaxation im Glaszustand (rechts oben, A-B) und dem zähen Fließen im viskosen Bereich (rechts unten, E-F) liegt der Lederzustand (B-C) und der kautschukelastische Zustand (C-D-E) (Abbildung aus⁵⁵).

Einen starken Einfluss auf die Viskosität eines Polymers hat die Kettenlänge n . Verschlaufen die einzelnen Polymerketten, so ist eine Diffusion einzelner Moleküle nur sehr eingeschränkt möglich und die Viskosität steigt. Die molekülabhängige Kettenlänge n , ab der eine Verschlaufung stattfindet, liegt bei $n \approx 200 - 700$. Von de Gennes wurde dazu ein Reptationsmodell vorgeschlagen, in dem sich lange Moleküle in einer Röhre fortbewegen. Die feste Wand besteht dabei aus anderen, verketteten Molekülen. Innerhalb der Röhre kann sich ein Molekül freier bewegen als im Netzwerk. Für eine Relaxationszeit erhält man dann

$$\tau = \tau_0 n^3, \quad (11)$$

mit einer Relaxationszeit τ_0 für Monomere, die in der Größenordnung von $\tau_0 \approx 10^{-10}\text{s}$ liegt.⁵⁵ Für unterkühlte Flüssigkeiten entkoppeln die translatorische Diffusion und die Rotationsdiffusion bei einer Temperatur $T \lesssim 1.2T_g$. So ist es möglich, dass eine Translation um zwei Größenordnungen höher ist, als man es für die Viskosität erwartet.^{53,54}

Die Glasübergangstemperatur T_g ist ein Maß für die Kettenbeweglichkeit und hängt somit stark von der Steifigkeit der Haupt- und Seitenkette ab. Sie ist maximal für ein unendlich langes Polymer und reduziert sich mit abnehmender Kettenlänge $T_g(n) = T_g(\infty) - \frac{K}{n}$, wobei K ein Parameter für die Kettenflexibilität ist.⁵⁶ Für dünne Filme ändert sich die Glasübergangstemperatur mit der Filmdicke. So konnte für Filmdicken unterhalb von $h < 100\text{nm}$ ein linearer Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und der Filmdicke h festgestellt werden⁵⁷

$$T_g = T_{g0} + \Delta T_g h. \quad (12)$$

Für viele Polymere macht das freie Volumen im Glaszustand 10% des Gesamtvolumens aus. Bei Erwärmung unterhalb der Glas temperatur bleibt das freie Volumen V annähernd konstant, während es oberhalb der Glas temperatur zunimmt. Bei der Temperatur T beträgt das freie Volumen $V \sim (\beta_f - \beta_g)(T - T_g)$, wobei β_f und β_g die Ausdehnungskoeffizienten für den flüssigen und glasartigen Zustand sind.⁵⁸

2.1.4 Azobenzen

Als Azobenzen bezeichnet man zwei Phenylringe (Benzole), die durch zwei Stickstoffatome über eine Doppelbindung gebunden sind. Dabei wird zwischen einer gestreckten E-Konformation (trans) und einer gebogenen Z-Konformation (cis) unterschieden, wie sie in Abbildung 8 gezeigt sind. Bei der Isomerisierung, d. h. dem Übergang von einer Konformation in eine andere, ändern sich mit der Geometrie die elektronische Struktur des Moleküls (z. B. Dipolmoment, Polarität), sowie u. a. die optischen Eigenschaften.⁵⁹

Die Azo-Farbstoffe wurden 1863 entdeckt und sind die in der Industrie am häufigsten anzutreffenden Farbstoffe.⁶⁰ Eine gute Übersicht über die Physik und Chemie der Azobenzene gibt H. Rau,⁶¹ über neuere Forschungsergebnisse berichten S. Xie, A. Natansohn und P. Rochon,⁶² sowie J. A. Delaire und K. Nakatani.⁶³ Eine ausführliche theoretische Betrachtung der Mobilität von Azobenzenen unter Bestrahlung findet sich bei M. Dumont und A. El Osman.⁶⁴

Azobenzene werden anhand ihres UV-Vis-Absorptionsspektrums in drei Typen eingeteilt. Der Azobenzentyp besitzt weit auseinanderliegende $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge, der Aminoazobenzentyp zeigt ineinander übergehende Banden und beim Pseudostilbentyp (z. B. pDR1M) sind die Banden vertauscht. Azobenzenehaltige Polymere können amorph oder flüssigkristallin sein, wobei viele azobenzenehaltige Polymere auf Grund der stäbchenförmigen Geometrie flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Azobenzene benötigen für eine trans-cis-Isomerisierung ein mittleres freies Volumen von mindestens $V \gtrsim 127 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$.⁶⁵

Unter geeigneter Beleuchtung ändert sich die Anzahl der Moleküle in der jeweiligen Konformation. Im Dunkeln ist nur die trans-Konformation bevölkert. Schaltet man Licht ein, so wechseln einige Moleküle von der trans- in die cis-Konformation. Jetzt lässt sich lichtinduziert ein cis \rightarrow trans Übergang anregen, und es stellt sich schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Konformationen ein. Das photostationäre Gleichgewicht wird durch die Temperatur beeinflusst. Bei niedrigen Temperaturen steht weniger freies Volumen zur Verfügung, und der trans-Anteil steigt. Bei hohen Temperaturen steigt mit der Relaxationsrate auch der trans-Anteil. Im mittleren Temperaturbereich lässt sich eine fast ausschließliche Besetzung der cis-Konformation erreichen.⁶⁶⁻⁶⁹ Wird das Licht ausgeschaltet, relaxieren die Moleküle wieder in die energetisch günstigere trans-Konformation. Der gesamte Prozess lässt sich an der Änderung des UV-Vis-Spektrums verfolgen, wie dies in Abbildung 7 zu sehen ist. Das Verhältnis der Anzahl von Molekülen in cis-Konformation CIS zu denen in der trans-Konformation $TRANS$ lässt sich aus den Quantenausbeuten Φ und den Extinktionskoeffizienten ε bestimmen⁷⁰

$$\left(\frac{CIS}{TRANS} \right)_\lambda = \left(\frac{\Phi_{t-c}}{\Phi_{c-t}} \right)_\lambda \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_c} \right)_\lambda. \quad (13)$$

Die cis \rightarrow trans-Isomerisation kann entweder durch Bestrahlung mit Licht oder thermisch geschehen. Die thermische Relaxationsrate ist dabei hauptsächlich abhängig vom Abstand der beiden Absorptionsbanden. Andere chemische und physikalische Eigenschaften (Glas temperatur, Länge der Seitenkette, eventueller Kristallisationsgrad) spielen demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle. Die Banden liegen am dichtesten bei den Pseudostilbenen, so dass die thermische Relaxationsrate

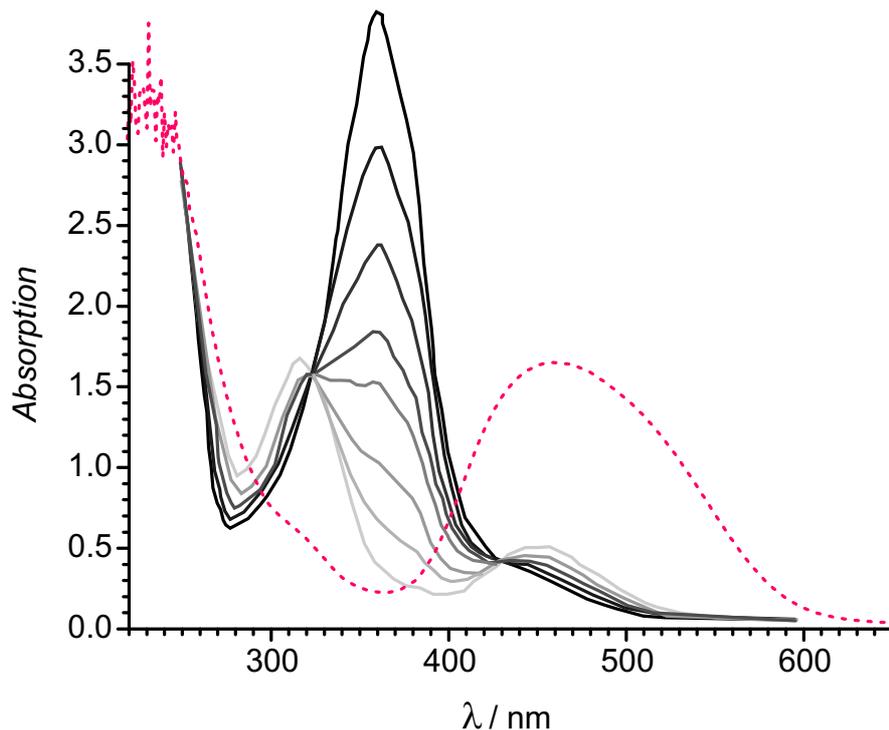


Abbildung 7: Änderung des UV-Vis-Spektrums eines in Chloroform gelösten Alkoxyazobenzens unter Beleuchtung ($\lambda = 365\text{nm}$, $P = 2.5\text{mW/cm}^2$). Im Dunkeln (schwarze Linie) ist nur die trans-Konformation bevölkert. Von diesem wechseln immer mehr Moleküle in die cis-Konformation bis sich ein photostationäres Gleichgewicht eingestellt hat (hellste graue Linie).⁷⁴ Die gestrichelte Linie zeigt das gemessene UV-Vis-Spektrum der reinen trans-Konformation von festem pDR1M.

$0.1\text{s}^{-1} \leq k \leq 0.4\text{s}^{-1}$ beträgt ($k_{\text{pDR1M}} = 0.22 \pm 0.01\text{s}^{-1}$). Für den Azobenzentyp ist dieser Übergang viel langsamer ($k \approx 2 \cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$) und es lassen sich cis-Isomere isolieren.^{51,61,71-73}

Die Quantenausbeuten und die Reaktionsraten für die Übergänge hängen neben der Photonenenergie vor allem vom umgebenden Medium (Lösungsmittel) und dem zur Verfügung stehenden freien Volumen ab.^{68,75,76} Für Festkörper sind die Quantenausbeuten am niedrigsten. Ist die Polymermatrix zu fest, so kann die Isomerisierung sogar ganz verhindert werden.^{77,78} Die Quantenausbeute beträgt in Lösungen $0.25 > \Phi > 0.11$ ⁷⁹ und in Langmuir-Blodgett Filmen $\Phi \approx 7 \cdot 10^{-6}$.⁸⁰ Für ein dispers-red-1-funktionalisiertes Copolymer Methylmethacrylat beträgt die Quantenausbeute $\Phi_{\text{tc}} = 0.24$ und $\Phi_{\text{ct}} = 0.72$.⁷² Die genauen Quantenausbeuten und Energiezustände sind noch Gegenstand der Untersuchung, da viele Prozesse parallel ablaufen und die Zeitskalen sehr kurz sind (bis zu $<200\text{fs}$).⁸¹⁻⁸⁸

Die trans-cis- und cis-trans-Isomerisationen sind temperaturabhängig, wobei die Relaxation eines Gitters sich sehr gut durch zwei temperaturabhängige Relaxationszeiten beschreiben lässt. Die beiden Zeitkonstanten lassen sich durch die Wechselwirkung der Seitenkette und der Hauptkette mit der Umgebung zurückführen.^{89,90} Eine anomal schnelle Relaxation kann im glasartigen Zustand bei einem Anteil von etwa 15% aller cis-Isomere beobachtet werden. Die dazugehörige Rate ist um 10-60% schneller als die thermische, wobei für viele Polymere eine Ratenverteilung zu beobachten ist.⁷³

Die Rotationsbeweglichkeit steigt durch die Photoisomerisation bei Beleuchtung und fällt wie-

der bei Dunkelheit.⁹¹ Durch die Isomerisierung erweicht das Polymer unter Beleuchtung und die Viskosität sinkt um bis zu 30%. Die Änderung ist polymerspezifisch und abhängig vom Molekulargewicht.⁹²⁻⁹⁵

Mittels Röntgenkristallstrukturmessungen, aus Infrarot- und Raman-Spektren, sowie auch mit Dichtefunktionaltheorien oder Hartree-Fock-Rechnungen lassen sich die Bindungsabstände und die Bindungswinkel bestimmen. Typische Bindungsabstände und -winkel sind in Abbildung 8 dargestellt.^{60,96} Beim cis-Azobenzol vergrößert sich der C-N-Bindungsabstand auf 0,146nm und die Phenylringe kippen zusammen, so dass der Abstand zwischen den nächstliegenden Kohlenstoffatomen nur noch 0,334nm beträgt. Ferner ist der zweite Phenylring um $\Theta = 35^\circ$ aus der planaren Ebene und um $\alpha = 34^\circ$ um die C-N-Achse gedreht.⁹⁷

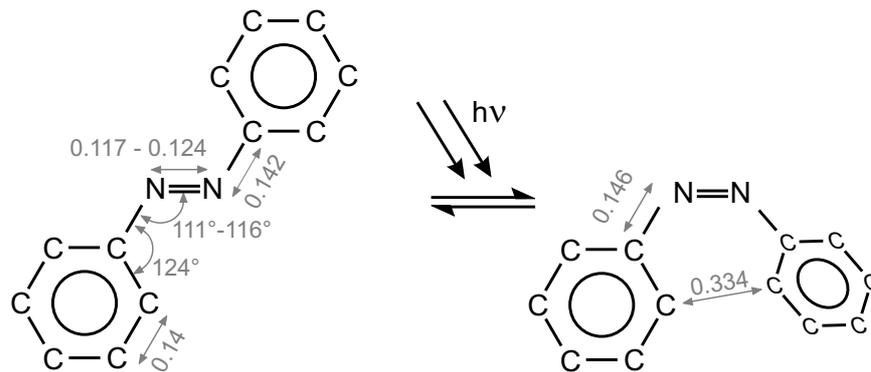


Abbildung 8: Bindungsabstände (in nm) und Bindungswinkel vom Azobenzol in der trans- (links) und der cis-Konformation (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die an jedem Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffe weggelassen.

Im Grundzustand befindet sich das Azobenzol in der trans-Konformation. Dabei sind die Phenylringe um $\pm 17,5^\circ$ gegeneinander verdreht. Jedoch wird nur eine Energie von 15meV benötigt um von einer Drehrichtung in die andere ($+17,5^\circ \rightleftharpoons -17,5^\circ$) zu wechseln. Damit ergibt sich bei Raumtemperatur ($E = 25\text{meV}$) eine mittlere Verdrehung von 0° . Das Dipolmoment für das planare Azobenzol beträgt 0,026Debye und für das um $17,5^\circ$ gedrehte 0,118Debye.⁹⁸

Es gibt zwei Möglichkeiten, von der trans- in die cis-Konformation zu wechseln, wie in Ab-

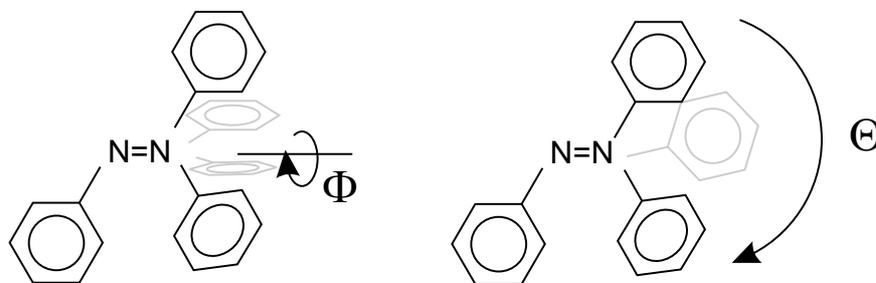


Abbildung 9: Die Isomerisation ist über eine Rotation (links) und eine Inversion (rechts) möglich.

bildung 9 zu sehen ist. Bei der Rotation dreht sich der zweite Phenylring um die Stickstoff-Doppelbindung (Φ). Bei der Inversion dagegen, dreht sich der Phenylring um eine Achse, die durch das zweite Stickstoffatom verläuft und senkrecht zur Phenylringebene steht (Θ).^{60,75,87} $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge bei 370nm führen zu einer Isomerisierung vornehmlich durch Rotation um die N=N Bindung, und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge bei 480nm führen zu einer Inversionsisomerisierung.^{99,100} Die verschiedenen Übergangswege und ihre Energiebarrieren lassen sich mittels einer Potentialenergie-Oberflächen-Grafik veranschaulichen (siehe Abbildung 10). Bei der trans-cis-Isomerisierung muss sowohl bei Inversion als auch bei Rotation eine Energieschwelle von $\Delta E \gtrsim 1.5\text{eV}$ überwunden werden.⁸³ Überschüssige Energie wird vorwiegend durch Vibrationen an die Umgebung abgegeben und innerhalb von 10-20ps nach der Absorption eines Photons ist der kalte Grundzustand wieder erreicht. Die Vibrationszustände haben einen Energieabstand von etwa $15 - 16\text{cm}^{-1} = 1.9 - 2.0\text{meV}$.⁹⁸

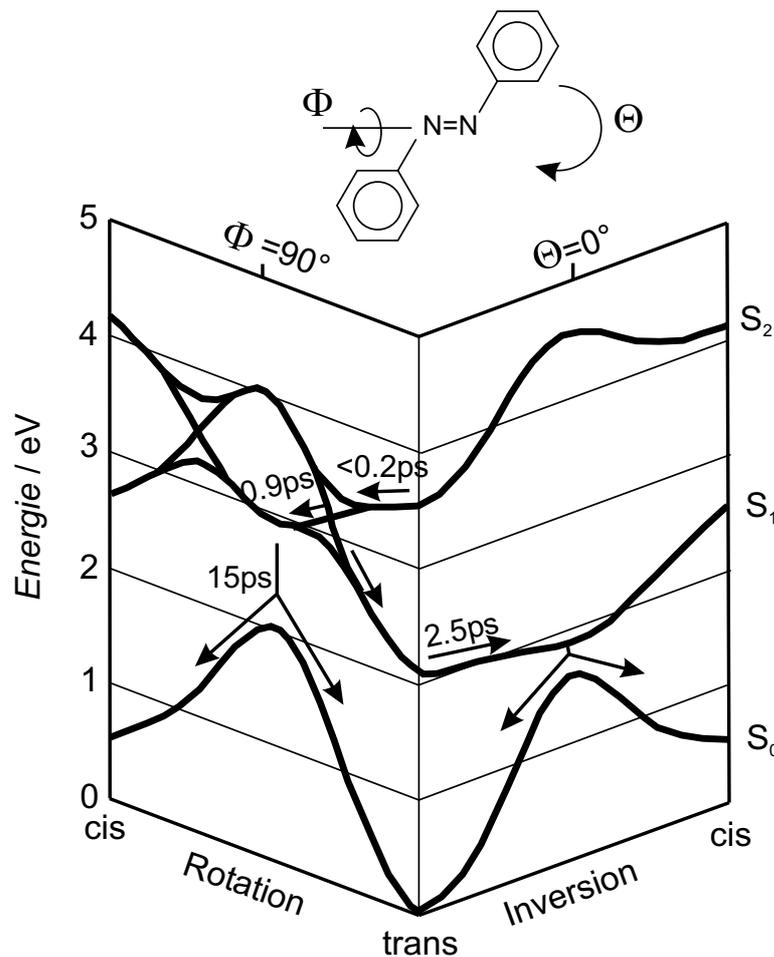


Abbildung 10: Potentialenergie-Grafik für die Isomerisierung von Azobenzelen. Sowohl über die Isomerisierung durch Rotation (links) als auch durch Inversion (rechts) geht das Azobenzelen in die gleichen (meta-) stabilen Zustände S_0 , S_1 und S_2 über.⁸⁶ Der prinzipielle Verlauf wie z. B. die Überwindung von Energiebarrieren ist bei verschiedenen azobenzelenhaltigen Molekülen ähnlich, jedoch verschieben sich die absoluten Werte.

Die Absorption eines Photons, und eine daraus resultierende Isomerisierung, ist nur möglich, wenn die eingestrahelte Polarisationsrichtung \vec{E} entlang dem Dipolmoment $\vec{\mu}$ der Azo-Gruppe zeigt. Die Absorptionswahrscheinlichkeit $p_{\text{Absorption}}$ beträgt

$$p_{\text{Absorption}} = I_{\text{Photon}} \sigma_{\text{trans}} \Phi_{\text{tc}} \sin^2 \varphi \cos^2 \theta \sim \left| \vec{\mu} \cdot \vec{E} \right|^2, \quad (14)$$

wobei I_{Photon} der Photonenstrom, σ_{trans} der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons, φ der Winkel zwischen der Molekülachse und der Ausbreitungsrichtung und θ der Winkel zwischen der Molekülachse und der Polarisationsrichtung ist.^{101–105} Azobenzene drehen sich typischerweise während eines trans-cis-trans-Zyklus. Bei einer statistischen Reorientierung ist die Orientierung nach der Relaxation in die energetisch günstigere trans-Konformation rein zufällig. Dadurch, dass die Absorption aber winkelabhängig ist, reichern sich die Orientierungen an, bei denen keine erneute Absorption möglich ist. Die Dipolmomente zeigen nach mehreren trans-cis-trans-Zyklen vorzugsweise senkrecht zur Polarisationsrichtung und es bildet sich eine Anisotropie, die sich durch Doppelbrechung oder Dichroismus äußert. Gleichzeitig vermindert sich die Anzahl der Azo-Gruppen mit einer Orientierung des Dipolmoments parallel zur Polarisationsrichtung, was im Englischen als angular-hole-burning Modell bezeichnet wird.^{106–108} Mit zirkular polarisiertem Licht lassen sich alle Azobenzene anregen, und die Anisotropie verschwindet.

Je länger die Seitenkette ist, an der das Azobenzene hängt, um so leichter orientiert sich die Seitenkette senkrecht zum elektrischen Feldvektor.¹⁰⁹ Für einige Polymere konnte auch gezeigt werden, dass die Orientierung vorzugsweise in Richtung der Oberflächennormale erfolgt.¹¹⁰ Andere Moleküle (z. B. Anthraquinone) richten sich unter Bestrahlung parallel zur Polarisationsrichtung aus.¹¹¹ Schließlich gibt es auch Polymere, bei denen je nach Wellenlänge beide Vorzugsorientierungen zu beobachten sind.¹¹²

In Polymeren werden isotrope Änderungen durch die Polymermatrix bestimmt, während anisotrope Änderungen auf die Seitenketten zurückzuführen sind.¹¹³ Viele stäbchenförmige Flüssigkristalle zeigen positive Doppelbrechung, d. h. der Brechungsindex n_{\parallel} für einen Lichtstrahl, der entlang der Molekülachse polarisiert ist, ist größer als der Brechungsindex für senkrecht dazu polarisiertes Licht n_{\perp} , so dass $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} > 0$. Doppelbrechung kann in 10ns induziert werden, wobei für eine Relaxation noch etliche größere Zeitkonstanten eine Rolle spielen.¹¹⁴

Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf die Strukturbildungsfähigkeit gelegt werden. Flüssigkristalline Materialien bilden eine höhere Doppelbrechung aus ($\Delta n = 0.27$ für pDR19T¹¹⁵) als amorphe ($\Delta n = 0.08$ für pDR1A¹¹⁶).^{117,118} Dafür erfordern sie mehr Zeit zum Schreiben und die erzeugten Doppelbrechungsgitter lassen sich nicht ohne weiteres wieder löschen. Domänen bleiben erhalten, lediglich ihre Orientierung ist dann zufällig.

Durch Doppelbrechungsgitter lassen sich in Azo-Polymeren Beugungseffizienzen bis zu 100% erreichen.¹¹⁹ Die Beugungseffizienz hängt sowohl von der Gitterperiode, als auch von der Filmdicke und deren Brechungsindexmodulation ab. Mit zunehmender Filmdicke bzw. Brechungsindexmodulation wächst die Beugungseffizienz bis zu einem maximalen Wert und oszilliert anschließend bei weiterem Wachstum.¹²⁰ Durch Anlegen eines zusätzlichen, äußeren elektrischen Feldes kann die Beugungseffizienz von Doppelbrechungsgittern erhöht werden.¹²¹

Eine Doppelbrechung lässt sich durch isotrope Bestrahlung oder mit zirkular polarisiertem Licht wieder löschen.¹²² Die Stabilität der Doppelbrechung ist im Allgemeinen abhängig von der Glasübergangstemperatur T_g .

Da es sich bei azobenzehaltigen Polymeren meistens um nichtzentrosymmetrische Moleküle handelt, können diese über nichtlineare Anregung mit Licht wechselwirken und höhere Harmonische erzeugen.^{72,123–125} Die Komponenten der Polarisation P_i berechnen sich zu

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega, \omega'_1, \omega'_2, \omega'_3) E_j(\omega'_1) E_k(\omega'_2) E_l(\omega'_3) \quad (15)$$

mit den elektrischen Feldkomponenten E_i, E_j, E_k der Frequenzen $\omega, \omega_{1,2,3}, \omega'_{1,2,3}$ und den Komponenten des Suszeptibilitätstensors der ersten, zweiten und dritten Stufe $\chi_{ijkl}^{(1,2,3)}$. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen wird dann durch den Suszeptibilitätstensor $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ beschrieben. Für azobenzehaltige Moleküle liegt $\chi_{333}^{(2)}$ in der Größenordnung von $1 - 250 \text{ pm}^3/\text{V}$, mit höchsten Werten für Methacrylate und Disperse-Red-1 enthaltenden Verbindungen.^{72, 106, 126, 127}

2.1.5 pDR1M

In dieser Arbeit wurde die Gitterbildung überwiegend am Polymer pDR1M untersucht. Aus der Sicht eines Physikers erzeugt man pDR1M durch Polymerisation eines Methacrylats, an das vorher der käuflich erwerbbar Farbstoff Disperse-Red-1 (Aldrich) gebunden wurde. Die Abkürzung pDR1M steht für *poly-Disperse-Red-1-Methacrylat* bzw. poly(4-Nitrophenyl)[4-[[2-(methacryloyloxy)-ethyl]ethylamino]phenyl]diazene. Tatsächlich gestaltet sich die Synthese für einen Chemiker etwas komplizierter.

Vom Ausgangsstoff Disperse-Red-1 werden $3.3 \text{ g} \hat{=} 0.010 \text{ mol}$ mit 1.5 ml Triethylamin in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und in einem Eisbad für 10 Minuten gekühlt. Eine zweite Lösung von $1.1 \text{ ml} \hat{=} 0.011 \text{ mol}$ destilliertem Methacryloylchlorid auf 50 ml THF wird erstellt, langsam zur ersten Lösung dazu gegeben und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Mit einem Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entzogen. Das ausgefällte Substrat wird in 50 ml Wasser, das 1.0 g Natriumcarbonat enthält, gelöst. Das Monomer wird gefiltert, mit Wasser gereinigt und an der Luft getrocknet. Durch Rekristallisation lassen sich aus einer Ethanolösung purpurfarbene Kristalle mit einer Ausbeute von 80% (2.8 g) gewinnen.

Die Polymerisation wird in trockenem Toluene mit 10% Gewichts-% 2,2'-Azobis-(Isobutyronitril) (AIBN) als Initiator über zwei Tage bei 60°C unter Argon durchgeführt. Durch Ausgießen in Methanol stoppt die Polymerisation. Das Polymer wird erneut in THF gelöst und in Methanol geschüttelt. Schließlich trocknet das Polymer im Vakuum. Der Prozess hat eine Ausbeute von 56% und das erhal-

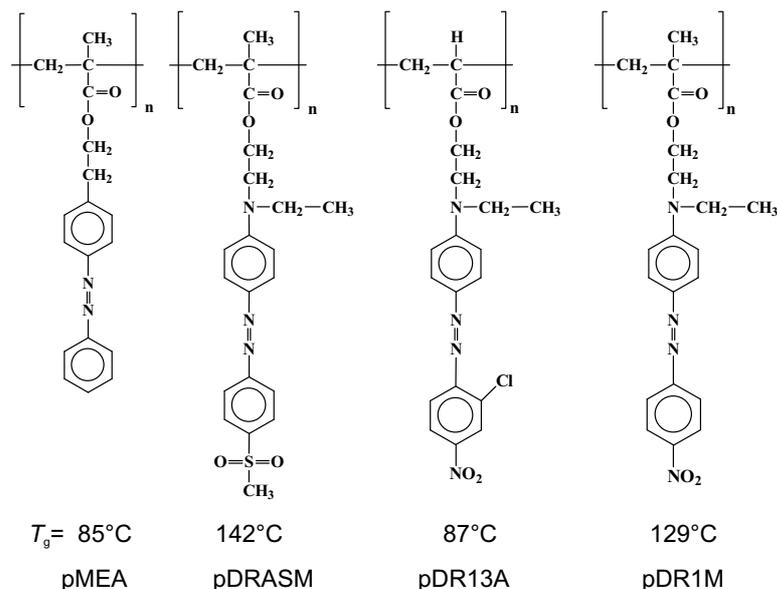


Abbildung 11: Strukturformeln der untersuchten Polymere.

tene Molekulargewicht liegt bei 9700.¹²⁸

Für pMMA (*polymethylmetacrylat*) erwartet man ab einem Molekulargewicht über 40000g/mol eine Verschlaufung der Ketten untereinander,¹²⁹ so dass bei dem vorliegenden Polymer mit einer ungehinderten Bewegung der Ketten zu rechnen ist. Ein Monomer DR1M ($C_{20}H_{22}N_4O_4$) besitzt eine Molmasse von $M = 382.4\text{g/mol}$ und damit besteht ein Polymer im Mittel aus 25 Monomeren.

Mit einer wahren Bindungslänge von $b = 0.154\text{nm}$, einem Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen von $\tau = 109^\circ - 112^\circ$ und $N = 25$ Atomen berechnet sich für die Hauptkette eine mittlere Konturlänge von $r_{\text{cont}} = Nb \sin\left(\frac{\tau}{2}\right) \approx 3.2\text{nm}$. Die Seitenkette hat eine Länge von 1.5nm.^{58,130}

Mittels kalorimetrischer Untersuchung wurden bei pDR1M keinerlei flüssigkristalline Eigenschaften festgestellt, es zählt darum zu den glasartigen Polymeren und besitzt eine Glastemperatur von $T_g = 129^\circ\text{C}$.¹²⁸ Die Viskosität bei Raumtemperatur beträgt etwa $8 \cdot 10^5\text{Pa s}$.¹²⁹ In pDR1M führen kooperative Bewegung von benachbarten Gruppen zu ähnlichen Phänomenen wie bei Flüssigkristallen. Die gekoppelte Bewegung wird dabei durch Dipolkräfte und sterische Effekte vermittelt. Benachbarte Dipole liegen bevorzugt antiparallel, wodurch sich die Beweglichkeit verringert und die Absorptionsenergie erhöht.^{65,131}

Der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons ($\lambda = 488\text{nm}$) ist $\sigma_{\text{pDR1M}} = 1.2 \cdot 10^{-16}\text{cm}^2$.⁶⁹ Es wurde eine positive Doppelbrechung von $\Delta n = 0.04$ beobachtet.^{118,132,133} Die Raten für die Bildung und Relaxation der Doppelbrechung betragen $k_a = 4.45 \pm 0.02\text{s}^{-1}$, $k_b = 0.58 \pm 0.01\text{s}^{-1}$, $k_c = 1.70 \pm 0.06\text{s}^{-1}$ und $k_d = 0.11 \pm 0.01\text{s}^{-1}$.^{69,128}

Neben pDR1M wurden bei einigen Experimenten noch weitere Polymere untersucht, deren Strukturformeln finden sich in Abbildung 11. Die Synthese von anderen für die Erzeugung von Oberflächengittern geeigneten amorphen Polymeren findet sich u.a. in^{134,135} und für flüssigkristalline Polymere in.¹³⁶

2.2 Einflussparameter auf die Oberflächengitterbildung

Die ersten Oberflächengitterbildungen in Polymeren durch Bestrahlung mit Licht wurden 1994 von der Kanadischen Gruppe um P. Rochon und A. Natansohn und zeitgleich, aber unabhängig, von der US-amerikanischen Gruppe um J. Kumar und S. Tripathy beobachtet.^{3,4,137} Einen ersten Überblick über die Entstehung von polymeren Oberflächengittern geben die Übersichtsartikel von N. K. Viswanathan, et al.¹⁴ sowie von K. G. Yager und C. J. Barrett.¹³⁸ Gegenwärtig wird weltweit an dem Problem intensiv geforscht, wobei hier die wichtigsten Parameter zusammengefasst werden, die die Gitterbildung beeinflussen. Zuvor soll die Gitterbildung in Polymeren durch Bestrahlen von Licht mit niedriger Leistung von anderen Gitterbildungsphänomenen abgegrenzt werden.

Gitterbildung in anderen Systemen

Einige Photopolymere ändern ihre Löslichkeit durch Beleuchtung. So lassen sich nach aktinischer Bestrahlung Teile des Polymers auflösen, was man zur Bildung einer Oberflächenstruktur nutzen kann.¹³⁹ Ferner ist es möglich die holographische Beleuchtung auch für die Polymerisierung zu verwenden.^{140,141}

Oberflächengitter bilden sich auch dann aus, wenn man hoch intensive Laserpulse zum Schreiben benutzt, was sogar an $1\mu\text{m}$ starken Ölfilmen gezeigt worden ist.^{30,142,143} Dabei sind Temperatureinflüsse zu berücksichtigen und es treten ablative Erscheinungen auf, weshalb diese Klasse von Oberflächengittern in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶

Wurde das Oberflächengitter mit höheren Leistungen ($>250\text{mW/cm}^2$) in Polymeren geschrieben, so ist damit meist auch eine photochemische Reaktion verbunden. Dies zeigt sich am Ausbleichen des Oberflächengitters, und solche Gitter lassen sich dann auch nicht mehr löschen.⁷ Ferner kann

das Löschen verhindert werden, wenn die Polymere bei ausgebildetem Oberflächengitter vernetzt werden.¹⁴⁷

Unter holographischer Beleuchtung entstehen in einigen Fällen Oberflächenstrukturen durch gerichtete Diffusion.¹⁴⁸ Ein Effekt, der auch in dieser Arbeit eine Rolle spielen kann und darum im Abschnitt 2.3 näher betrachtet wird.

Bei niedrigen Leistungsdichten gibt es optisch induzierte Oberflächenmodulationen in verschiedenen anderen Materialien. So lässt sich in speziellen photonischen Piezokristallen eine lichtinduzierte Ladungsverteilung erzeugen. Durch den inversen piezoelektrischen Effekt ändert sich daraufhin die Gitterkonstante und es bildet sich ein Oberflächengitter.^{149,150} Auch Hybrid-Organo-Silikat-Gläser, Ag-As-S und As₂S₃-Gläser zeigen Oberflächenmodulationen unter Beleuchtung.^{151–154} Die in diesen Materialien auftretenden Mechanismen sind, wegen der anderen chemischen Zusammensetzung, von den hier interessierenden Prozessen grundverschieden.

Chemische Struktur

Den größten Einfluss auf die Gitterbildung hat die chemische Substanz, in die ein Gitter überhaupt geschrieben werden kann. Am besten eignen sich azobenzehaltige Moleküle, um Oberflächengitter herzustellen. Wird die Azo-Verbindung (N = N) durch funktionell ähnlichen Systeme wie Stilbene (CH = CH), Imine (CH = N) und Biphenyle (Phenyl-Phenyl) ersetzt, so entstehen entweder nur sehr schwache Oberflächengitter oder gar keine.^{14,155} Oberflächengitter konnten sowohl in flüssigkristallinen Polymeren^{156,157} als auch in glasartigen Polymeren, Polyestern, Guest-Host-Systemen,^{158,159} Silika-Gelen,¹⁶⁰ Polyureas,¹⁶¹ Polyimiden,¹⁶² Azocarbazolen, Diaminen,¹⁶³ Elektrolyt-Azofarbstoff-Multilagen,^{164,165} und in Langmuir-Blodgett-Filmen¹⁶⁶ erzeugt werden. Glasartige Polymere weisen die höchste Effizienz zur Bildung von Oberflächengittern auf,¹⁴ gefolgt von den Flüssigkristallen und den Guest-Host-Systemen.^{167,168}

Die oberflächengitterbildenden Polymere besitzen typischerweise im UV bis blauen Spektralbereich (300nm bis 500nm) ihr Absorptionsmaximum. Das Absorptionsspektrum lässt sich durch geeignete Wahl der Donatoren und Akzeptoren über einen weiten Spektralbereich verschieben. So ist es bei einem speziellen Polymer gelungen, das Maximum in den roten Spektralbereich zu verschieben, wodurch sich Oberflächengitter mit einem roten HeNe-Laser herstellen ließen.¹⁶⁹

Für die Bildung eines Oberflächengitters muss eine gewisse Mindestzahl von Azobenzenen vorhanden sein. Unterhalb eines Schwellenwertes findet keine Gitterbildung statt, unabhängig von der Beleuchtungsintensität.¹⁷⁰ Für einige Polymere ist es jedoch günstiger, wenn der Azobenzengehalt einen zweiten Schwellenwert nicht überschreitet, anderenfalls sinkt die Oberflächengitterbildungsrate wieder.¹⁷¹ Die Beimischung eines Flüssigkristalls kann die Entstehung des Oberflächengitters beschleunigen.¹⁴⁷ Bei einer Mischung eines Azo-Polymers (ähnlich pDRIM) mit einem leitfähigen Polymer wurde eine Erhöhung der Beugungseffizienz beobachtet, die von der Konzentration des leitfähigen Polymers abhängt.¹⁷² In einem nichtlinearen Zusammenhang sinkt die Gitterbildungsrate mit dem Molekulargewicht bzw. der Kettenlänge.^{129,173}

Bei einigen chemischen Verbindungen wurde eine Änderung des Spektrums während der Beleuchtung festgestellt, die über die gewöhnliche Änderung durch trans-cis-Isomerisierung hinaus gehen.¹⁷⁴ Dabei handelt es sich häufig um irreversible Begleitreaktionen, wie z. B. Vernetzungen oder Spaltungsreaktionen, die zusätzliche Faktoren in die Gitterentstehung einfließen lassen. So wurde u.a. auch ein Einfluss des umgebenden Mediums (Luft, Stickstoff) festgestellt.¹⁷⁴

Erhöht man die Temperatur, bei der die Gitter geschrieben werden, so sinkt die Bildungsrate eines Oberflächengitters. Bei Erreichen der Glastemperatur lassen sich keine Gitter mehr einschreiben.¹⁷⁵ Bei der Gitterentstehung lässt sich nach dem Ausschalten des Schreiblasers eine Relaxation

beobachten, die sich, analog zur Doppelbrechung, durch zwei Relaxationszeiten beschreiben lässt. Die langsame und die schnelle Relaxationszeit werden kürzer, wenn die Temperatur steigt, wie in Abbildung 12 dargestellt ist.

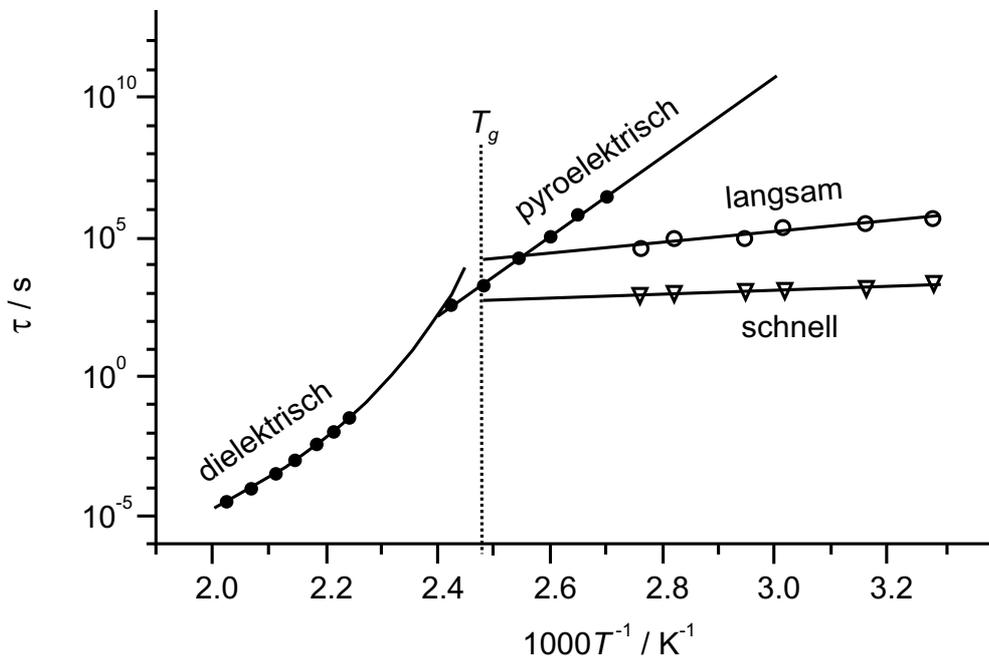


Abbildung 12: Im rechten Teil der Abbildung ist die Temperaturabhängigkeit der langsamen und schnellen Relaxation eines Oberflächengitters dargestellt. Der linke Teil zeigt typische Relaxationszeiten, wie sie in dielektrischen und pyroelektrischen Messungen gewonnen wurden (Abbildung nach⁹⁰).

Bei dünnen Filmen wurde festgestellt, dass die Gitterbildungsrate v mit zunehmender Filmdicke kubisch wächst^{129, 170, 176}

$$v \sim h^3. \quad (16)$$

Für reine Doppelbrechungs- und Absorptionsgitter gibt es eine maximale effektive Filmdicke. Für größere Filmdicken ändert sich die Phasenverschiebung nicht weiter.¹⁷⁷

Neben den chemischen Eigenschaften der Polymere sind die Parameter der Bestrahlung von entscheidender Bedeutung für die Gitterbildung.

Belichtung durch Masken und durch Kugeln

Wird ein Polymerfilm durch eine Maske belichtet, so dass sich helle und dunkle Bereiche ergeben, dann wandern einige Polymere zum Licht, während sich die meisten vom Licht weg bewegen.^{3, 88, 175, 178–186}

Bei der Beleuchtung von Filmen mit polarisiertem Licht durch Latexkügelchen (Durchmesser 100nm - 1µm) bewegt sich das Polymer vom Ort der Kugel in Richtung des elektrischen Feldes vom eingestrahlt Licht. Dabei können sich Löcher bis zu einer Tiefe von 300nm ergeben.^{187–189} Ferner wurde eine Änderung der Dichte beobachtet, wobei die Regionen, aus der sich das Polymer fortbewegt, weicher werden, und die Regionen, in die sich das Polymer hinbewegt, härter werden.^{8, 187} Dies

gilt jedoch nur, wenn die Azobenzene in der Seitenkette gebunden sind. Sind die Azobenzene in der Hauptkette gebunden, so wird es an der beleuchteten Stelle härter.¹⁸⁹

Leistungsabhängigkeit

Für die Bildung eines Oberflächengitters ist eine Mindestenergie notwendig. Ist diese nicht vorhanden, bildet sich kein Gitter.¹⁹⁰ Die Schreibrate, mit der sich Gitter ausbilden, steigt im Energiebereich von $1\text{mW/cm}^2 < P < 100\text{mW/cm}^2$ linear mit der Leistung P . Bei gleicher absorbierter Energie hängt die Beugungseffizienz, und damit die Höhe des Oberflächengitters, nicht von der Leistung des Einschreiblasers ab.^{129, 137, 176, 191, 192}

Abhängigkeit von der Gitterperiode

Bei gleichbleibender Polarisationsrichtung und Intensität wurde die Gitterperiode von $500\text{nm} < D < 3000\text{nm}$ variiert. Dabei ergab sich ein Maximum der Gitterhöhe bei einer Gitterperiode von $D = 1000\text{nm}$.^{5, 129, 191}

Wellenlängenabhängigkeit

Wird kohärent in einem Wellenlängenbereich, in dem keine Absorption und trans-cis-Isomerisierung stattfindet, eine Amplituden- oder Polarisationsmodulation des elektrischen Feldes erzeugt, so bildet sich nur ein Orientierungsgitter und kein Oberflächengitter. Erst bei zusätzlicher Anregung der Isomerisierung durch Bestrahlung in die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bildet sich ein Oberflächengitter aus. So lässt sich, in Kombination von holographischer Beleuchtung mit rotem Licht und homogener Bestrahlung mit blauem Licht, durch einen Zweiphotonenprozess ein Oberflächengitter erzeugen.^{136, 193}

Beleuchtet man im fernen UV-Bereich, so wird selektiv nur die trans-cis-Isomerisierung angeregt. Die cis-trans-Relaxation erfolgt dann wesentlich langsamer nur auf thermischem Weg, so dass die Gitterbildung stark reduziert abläuft.¹⁸¹

Polarisationsabhängigkeit

Experimente mit freien Filmen auf einer Wasseroberfläche haben gezeigt, dass sich ein amorphes Polymer bei homogener Beleuchtung entlang der Polarisationsrichtung des Lichts ausdehnt und senkrecht dazu kontrahiert. So ändert sich die Form des Films unter Beibehaltung des Volumens und der Dichte. Ein flüssigkristallines Polymer zeigt genau den entgegengesetzten, aber deutlich schwächeren Effekt.¹⁹⁴

Polarisation	während Bestrahlung Δn	nach Bestr. Δn	während Bestr. $2\Delta h_{\max}$	nach Bestr. $2\Delta h_{\max}$
p+p	-0.028	0	350	350
s+s	+0.007	0	<10	<10
p+s	-0.037	-0.02	<3	0
rzp+lzp	-0.032	-0.02	>500	>500

Tabelle 3: Änderung des Brechungsindex n und der Gitterhöhe h_{\max} beim und nach dem Schreiben mit verschiedenen Polarisationsrichtungen.

Die Effizienz zur Herstellung von Oberflächengittern hängt stark von der Polarisation des verwendeten Laserlichts ab, was in Tabelle 3 dargestellt ist. Die höchsten Gitter werden mit zirkular polarisiertem Licht oder linear polarisiertem Licht unter einem Polarisationswinkel von $\gamma = 45^\circ$ bzw. p-polarisiertem Licht ($\gamma = 90^\circ$) hergestellt, während sich für s-polarisiertes Licht ($\gamma = 0^\circ$) nur ein sehr kleines Oberflächengitter ausbildet. Bemerkenswert sind polarisations-holographische Gitter, die durch die Überlagerung von einer s- und einer p-polarisierten Welle geschrieben werden. Hierbei bildet sich zwar nur ein sehr niedriges Oberflächengitter, jedoch mit halber Periodenlänge! Damit lassen sich kleinste Strukturen mit einer Auflösung von

$$D_{\min} \approx 250\text{nm} \quad (17)$$

herstellen.^{4, 5, 133, 179, 191, 195}

Mittels polarisierter Ramanspektroskopie lassen sich für unterschiedliche Schreibgeometrien die molekularen Orientierungen im Gitter orts aufgelöst messen. Für pDR1M-co-MMA wurde durch Interferenz zweier gegenläufig zirkular polarisierter Laserstrahlen ein Gitter geschrieben (Gitterkonstante $3\mu\text{m}$). Anschließend wurde die Orientierung entlang der Gitterperiode gemessen, am Ort des Gittermaximums, des Minimums, sowie für zwei Zwischenwerte. Dabei zeigte sich für die Seitenketten eine Rotation der Vorzugsorientierung über eine Gitterperiode, die der Drehung der Polarisationsrichtung bei der Interferenz der Laserstrahlen entspricht (siehe Abbildung 51).^{196–199}

Löschen eines Oberflächengitters

Bei einigen Polymeren lassen sich die Oberflächenreliefs mit Licht wieder löschen. Die Geschwindigkeit, mit der ein Gitter gelöscht werden kann, hängt von der Polarisation des Lichts ab, mit der es gelöscht wird, und erfolgt am schnellsten mit p-Polarisation. Bemerkenswerterweise hängt sie auch davon ab, mit welcher Polarisation das Gitter geschrieben wurde. Beim Schreiben mit p-Polarisation erfolgt das Löschen mit zirkularer Polarisation langsamer als ein Löschen mit p-Polarisation. Wurde jedoch mit zirkularer Polarisation geschrieben erhöht sich das Gitter noch beim Bestrahlen mit zirkularem Licht; bei Bestrahlung mit p-polarisiertem Licht wird es jedoch gelöscht.¹⁸⁵

Für gewöhnlich lässt sich ein Oberflächengitter außerdem durch Erhitzen des Polymers über die Glastemperatur $T > T_g$ wieder löschen. Amorphe Azo-Polymere verhalten sich beim Löschen anders als flüssigkristalline, wobei auch diese kein einheitliches Verhalten zeigen. Bei einigen flüssigkristallinen Polymeren wurde beobachtet, dass ihre Beugungseffizienz beim Erhitzen stark ansteigt. Dabei wachsen Domänen zusammen und es bildet sich ein Oberflächengitter.^{200, 201}

2.3 Theoretische Betrachtungen zur Entstehung von Oberflächengittern

Im Allgemeinen sind für die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung und deren Wechselwirkung mit Materie die Maxwell'schen Gleichungen zu lösen und für die Änderung eines mikroskopischen Systems die entsprechende Schrödinger-Gleichung. Oft ist eine Lösung nur für Spezialfälle möglich, weshalb für viele Teilbereiche vereinfachte Ansätze gemacht werden. Bevor die einzelnen Modelle der Gitterentstehung betrachtet werden, soll die von einem Molekül pro Absorption zurückgelegte Wegstrecke abgeschätzt werden. Eine Bestrahlungsstärke von $P = 20\text{mW}/\text{cm}^2$ liefert einen Photonenstrom von

$$I_{\text{Photon}} = \frac{P}{E} = \frac{0.02 * 488 \cdot 10^{-9}}{3 \cdot 10^8 * 6.626 \cdot 10^{-34}} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}} \approx 5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}. \quad (18)$$

In einer Minute Bestrahlung wird eine Gitterhöhe von etwa $h = 20\text{nm}$ erreicht. Mit einer Gitterperiode von $D = 1500\text{nm}$ wird über die Breite von $l = 1\text{cm}$ ein Volumen von

$$V = \frac{hD}{\pi}l = 3 \cdot 10^{-10}\text{cm}^3 \quad (19)$$

bewegt, was

$$N = \frac{V}{V_{\text{pDRIM}}} = \frac{V\rho}{M}N_A \approx \frac{3 \cdot 10^{-10}\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{g} N_A}{382.4\text{g cm}^3} = 5 \cdot 10^{11} \quad (20)$$

Monomeren entspricht. Bei einem Absorptionskoeffizienten von $a = 0.00575\text{nm}^{-1}$ werden in einer Tiefe von 20nm $1 - e^{-20 \cdot 0.00575} \approx 10\%$ der Photonen absorbiert, die somit zum Materialtransport beitragen (siehe Gleichung 2). Bei einer mittleren Wegstrecke von einer halben Periodenlänge, die die Moleküle zurücklegen müssen, beträgt die zurückgelegte Strecke pro absorbiertem Photon

$$L = \frac{DN}{2N_{\text{Photon}}} = \frac{1.5\mu\text{m} \cdot 5 \cdot 10^{11}}{2 \cdot 60 \cdot 0.1 \cdot 5 \cdot 10^{16}} \approx 1 \cdot 10^{-3}\text{nm}. \quad (21)$$

Das ist weniger, als der typische Abstand zweier benachbarter Atome in einem Molekül. Grundsätzlich sind bei der Wechselwirkung des Lichts mit dem Polymer die induzierten Polarisierungen zu berücksichtigen und die sich daraus ergebenden elektrischen Felder und deren Kräfte. Dabei kann ein sich im μm -Maßstab änderndes elektrisches Feld für die einzelnen Moleküle sicherlich als konstant genähert werden. Die Polarisation \vec{P} ergibt sich dann zu

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (22)$$

wobei dies nur lineare Abhängigkeiten berücksichtigt. Im Allgemeinen müssen auch noch Terme höherer Ordnung des elektrischen Feldes \vec{E} und tensorielle Suszeptibilitäten χ berücksichtigt werden (siehe Gleichung 15). Sie dürfen gerade bei der Konformitätsänderung nicht vernachlässigt werden. Aktuelle mikroskopische Theorien sind jedoch erst in der Lage isotrope, gepolte Systeme oder nicht zu komplexe nichtlineare Moleküle zu beschreiben.²⁰² Bis auch dynamische Isomerisierungen gerechnet werden können, sind noch einige Computergenerationen zu entwickeln. Daher basieren die folgenden Modelle auf verschiedenen Vereinfachungen oder berücksichtigen nur Teilaspekte.

Temperatureffekt

Wärme ist eine statistische Größe und es macht daher erst Sinn von Wärme zu sprechen, wenn das statistische Ensemble genügend groß ist. Zwar wird für Proteine die Wärmekapazität und die Entropie schon für Molekülteile definiert²⁰³ und bei der Simulation von Flüssigkeiten werden richtungsabhängige Temperaturen verwendet,²⁰⁴ trotzdem ist es im Allgemeinen nicht möglich nach der Absorption eines Photons eine molekulare Temperaturverteilung und deren zeitliche Änderung anzugeben. Um eine Idee von der Größenordnung der Temperaturänderung zu bekommen, soll die Temperaturdifferenz berechnet werden, die sich aus der Absorption eines Photons in einem Monomer ergibt. Dabei wird angenommen, dass die gesamte Energie des Photons in einem Monomer gleichmäßig in Wärme umgewandelt werden kann.

Ein Photon mit der Wellenlänge $\lambda = 488\text{nm}$ besitzt eine Energie von $E = h\nu = 2.54\text{eV} = 4.07 \cdot 10^{-19}\text{J} = 58.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 245 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Dichte von pDR1M beträgt $\rho = 1.28 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$,¹³² die spezifische Wärmekapazität $C \approx 1.6 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ ¹⁴⁶ und das Monomer hat ein Molekulargewicht von $m = 382 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Damit würde die Temperaturerhöhung nach Absorption eines Photons in einem Monomer

$$\Delta T = \frac{E}{Cm} \quad (!) \quad (=) \quad 400\text{K} \quad (23)$$

betragen, wobei noch einmal darauf hingewiesen werden soll, dass die thermodynamischen Grundlagen eine Anwendung von Gleichung 23 für ein einzelnes Monomer eigentlich verbietet.

Mittels Photonen-Echo-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich Spektrallinien, auf Grund von durch Laserpulse erzeugter Erwärmung, binnen $t \approx 10^{-8}\text{s}$ verbreitern.²⁰⁵ Für die Temperaturdiffusion gilt $\tau = L^2/D$ und mit einer Diffusionskonstanten $D = 0.001\text{cm}^2/\text{s}$ hat sich die Energie über eine Strecke von $L = \sqrt{\tau D} \approx 30\text{nm}$ verteilt.^{205,206} Nimmt man eine Gleichverteilung über das gesamte Volumen $V = L^3$ an, so hätte sich das Polymer um

$$\Delta T = \frac{E}{C\rho V N_A} \quad (!) = 0.01\text{K} \quad (24)$$

erwärmt. Mit der relativen Absorption von $a = 0.00575\text{nm}^{-1}$ werden in einer Tiefe von $L = 30\text{nm}$ $1 - e^{-30 \cdot 0.00575} \approx 16\%$ der Photonen absorbiert. Bei einer Leistung von $P = 10\text{mW}/\text{cm}^2$ ergibt sich ein Photonenstrom von $I = \frac{P\lambda}{hc} = 2.46 \cdot 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{s cm}^2}$, so dass in dem Volumen $V = L^3$ in der Zeit $t \approx 10^{-8}\text{s}$

$$N = 0.16 I \tau L^2 = 0.002$$

Photonen absorbiert werden. Zwischen der Absorption von zwei Photonen vergeht genügend Zeit, so dass die Energie homogen im Polymer verteilt ist. Eine thermische Entstehung von Oberflächengittern kann bei den verwendeten Leistungen ausgeschlossen werden.

Variiert die Lichtintensität periodisch, so lässt sich bei höheren Leistungsdichten, auf Grund der mit der Absorption verbundenen Temperaturzunahme, ein Oberflächengitter erzeugen. In zu pDR1M vergleichbaren Polymeren lassen sich durch Laserpulsbestrahlung ab einer Energiedichte von $P > 100\text{mJ}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ thermisch Oberflächengitter erzeugen und bei einer Energiedichte über $P > 500\text{mJ}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ tritt Ablation auf.^{142, 143, 206}

Ausbildung eines Druckgradienten durch Isomerisation

Durch die trans-cis-Isomerisierung lassen sich an einzelnen Polyazobenzene-Peptid-Molekülen durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda = 365\text{nm}$ mechanische Kräfte bis zu $F \lesssim 500\text{pN}$ überwinden.³¹ Durch die Isomerisierung steigt der Volumenbedarf, wodurch ein Druck aufgebaut wird und sich die Dichte lokal ändert. Der Druck P lässt sich aus dem Kompressionsmodul B , der Isomerisierungsrate r und der Volumenzunahme ΔV berechnen

$$P = rB \frac{\Delta V_{\text{cis}}}{V} \quad (25)$$

Bei einem Modulus von $B \approx 2 - 3 \cdot 10^9\text{Pa}$ und einer cis-Rate von 40% bis 50% ergibt sich ein Druck von

$$P \approx 2 \cdot 10^8\text{Pa} \quad (26)$$

Ab einem Schwellenwert von $2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ lässt sich eine Bewegung des Polymers erklären.^{9,118,198} Allerdings kann man mit diesem Modell die beobachteten Polarisationsabhängigkeiten nicht richtig vorhersagen.

Diffusionsmodell

Im Diffusionsmodell wird angenommen, dass durch die trans-cis-trans-Konformationsänderung nach Absorption eines Photons eine wurmartige Bewegung in Richtung der Achse der Azobenzene-Gruppe induziert wird. Ausgangspunkt ist die sich aus dem angular-hole-burning Modell ergebende Orientierungsverteilung. Die Drehbewegung wird dabei unabhängig von der Translation betrachtet und die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\text{div}J + D\Delta N \quad (27)$$

gelöst. Das Molekulargewicht beträgt etwa 330g/mol, so dass die Absorption eines Photons der Wellenlänge $\lambda = 488\text{nm}$ einer Temperaturzunahme von $\Delta T \approx 1000\text{K}$ entspricht (siehe Abschätzung 23). Obwohl die durchschnittliche Temperatur weit unterhalb der Glastemperatur liegt, besitzen die Moleküle einen spontanen Diffusionskoeffizienten von $D \approx 2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \dots 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und eine mittlere freie Weglänge von $L = 100\text{nm}$. Im Mittel muss ein Molekül 2000 trans-cis-trans-Zyklen durchlaufen, um eine Strecke von $1\mu\text{m}$ zurückzulegen.²⁰⁷⁻²⁰⁹ Das Modell kann für s- und p-Polarisation die gemessenen Streuergebnisse gut widerspiegeln, jedoch nicht für zirkulare Polarisation. In einem verbessertem Modell, das auch statistische Reorientierung mit berücksichtigt, lassen sich sämtliche Polarisationsabhängigkeiten erklären.²¹⁰

Modell der elektrischen Gradientenkraft

Das Gradientenkraft-Modell (gradient force model) erklärt die Entstehung der Oberflächengitter durch die Wechselwirkung des Molekül-Dipolmoments \vec{P} mit dem elektrischen Feld des Lichts \vec{E} . Die über die Zeit gemittelte induzierte Kraftdichte beträgt

$$\begin{aligned} \vec{f}(\vec{r}) &= \left\langle \left[\vec{P}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \right] \vec{E}(\vec{r}, t) \right\rangle \\ &= \left\langle \left[\epsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \right] \vec{E}(\vec{r}, t) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi' \vec{E}(\vec{r}) \cdot \nabla \vec{E}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (28)$$

Es gibt also nur eine Kraft in Polarisationsrichtung \vec{E} . Sie lässt Moleküle für $\chi' < 0$ aus den helleren Bereichen in dunklere wandern. Bei einer Beleuchtung mit einer gaussförmigen Intensitätsverteilung der Breite w ergibt sich ein Minimum an der beleuchteten Stelle, mit einem Berg im Abstand von $\pm x_{\text{max}}/w = \pm \sqrt{3/4}$, was experimentell bestätigt wurde.^{6,7,185,187,195,211} In einer Erweiterung wird die Suszeptibilität des Polymers örtlich variabel $\chi = \chi(\vec{r})$ und durch den tensoriellen Charakter hat das Kraftfeld einen geringfügig anderen Verlauf.²¹²

Die Theorie der Gradientenkraft beschreibt allgemein die Bewegung von Molekülen (Dipolmomenten) durch Licht. Sie geht nicht auf die spezifische Konformationsänderung ein, ohne die ein Oberflächengitter nicht beobachtet wird. Mit diesem Modell lassen sich die Polarisationsabhängigkeiten sehr gut wiedergeben.

Modell eines mittleren Feldes

Grundlage des Mittleren-Feld-Modells (mean field theory) ist die intermolekulare Wechselwirkung von Flüssigkristallen. Dabei wird die Gültigkeit der Maier-Saupe-Näherung vorausgesetzt und ein attraktives Potential wird um den Einfluss des elektrischen Feldes des Schreiblasers erweitert. Die Ausrichtung der Molekülachsen ist dabei im Mittel elliptisch verteilt, so dass sich mit der Elliptizität ε für den effektiven Ordnungsparameter S_{eff}

$$S_{\text{eff}} = \varepsilon + \frac{1}{2} (1 - \varepsilon) \left| \vec{E} \right| \quad (29)$$

ergibt. Das Energie-Funktional F setzt sich aus dem Anteil der Oberflächenspannung, dem mittleren Feld und der Volumenerhaltung zusammen

$$F(h) = F_{\text{Oberflächenspannung}} + F_{\text{mittleres Feld}} + F_{\text{Volumenerhaltung}}, \quad (30)$$

wobei für komplexere Systeme die Oberflächenspannung richtungsabhängig ist.²¹³⁻²¹⁵ Dieses Modell beschreibt die Polarisationsabhängigkeiten und führt zu einem durch die Oberflächenspannung begrenzten Ende des Gitterwachstums.

Viskoelastisches Modell

Einige Theorien behandeln die Entstehung des Oberflächengitters allgemeiner, in dem sie das Polymer als viskose Flüssigkeit betrachten, auf die eine Kraft wirkt. Über die Ursache der Kraft wird keine Aussage gemacht. Mit diesen Theorien lassen sich verschiedene Modelle testen, die unterschiedliche Intensitäts- und Polarisationsabhängigkeiten berücksichtigen, wobei vor allem Aussagen über die Dynamik der Gitterbildung möglich sind.

Ist die Kraft proportional zur ersten Ableitung der Lichtintensität, so ergibt sich

$$I(x, z) = I_0 \exp^{\alpha(z-h)} \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{D} \right). \quad (31)$$

Als Randbedingungen sind ein festes Ende am Substrat und freies Ende an der Oberfläche zu berücksichtigen, und schließlich wird die Navier-Stokes-Gleichung gelöst

$$0 = \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \frac{1}{\mu} F_x(x, z). \quad (32)$$

In einer Erweiterung wurde die Absorption und eine komplexe Suszeptibilität berücksichtigt.²¹⁶ Für die Gitterbildungsgeschwindigkeit sagt das Modell

$$v_z \sim h^3 \quad (33)$$

voraus, was experimentell beobachtet wurde.^{176, 186}

3 Experimentelle Untersuchungen von polymeren Oberflächengittern

3.1 Streuung am Gitter

Die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung wird durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Die Grundsätze der Streutheorie wurden schon zu Anfang bis Mitte des 20. Jahrhunderts gelöst, während einzelne Teilbereiche immer noch aktueller Gegenstand der Forschung sind.^{217–220} Im einzelnen ist die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem dicken Medium mit sowohl variierendem Brechungsindex als auch variierender Absorption und einem Oberflächengitter nicht trivial zu berechnen. Für ein periodisches Gitter ist die Helmholtz-Gleichung zu lösen, was für ein ideal leitendes Medium auch analytisch möglich ist. Die elektromagnetische Welle dringt dagegen bei endlicher Leitfähigkeit in das Medium ein und die Streuung wird sehr komplex.

Prinzipiell lässt sich die Streuung im Rahmen einer generalisierten Quellenmethode betrachten.²²¹ Lineare Störungstheorien lösen Kirchhoffs Integral in erster Bornscher Näherung. Einen erweiterten Zugang liefert die dynamische Streutheorie, die eine gekoppelte Wellenausbreitung beschreibt. Eine andere Möglichkeit ist die Zerlegung eines dicken Gitters in mehrere dünne Gitter, für die eine numerische Analyse durchgeführt wird, wie dies von kommerziellen Softwarepaketen (GSolver, PCGrate) gemacht wird.^{222–224}

Die Beugungseffizienz hängt neben der Gitterhöhe auch von der Gitterform ab. Die höchste Beugungseffizienz liefern sägezahn- und sinusförmige Gitter,²¹⁹ wobei mittels geeigneter Geometrie Beugungseffizienzen bis zu 100% erreichbar sind.²²⁵ Die Beugungseffizienz von Gittern lässt sich durch geeignete Beschichtungen erheblich steigern.²²⁶

Bei der Berechnung der Beugungseffizienz sind zahlreiche Anomalien zu berücksichtigen, die durch Näherungen nur unzureichend oder gar nicht beschrieben werden können.^{227–229} Höhere Harmonische in der Gitterperiode haben einen großen Einfluss auf die Intensität in den höheren Beugungsordnungen.²²⁰ Ferner führt die Annahme einer idealen glatten Oberfläche zu falschen Ergebnissen.^{230,231} Auf eine analytische Herleitung der Beugungseffizienz wurde hier verzichtet, dafür wird auf zahlreiche Monografien und Konferenzproceedings zum Thema Beugung von elektromagnetischen Wellen an periodischen Strukturen verwiesen.^{232–239}

Eine sinusförmige Liniengitterstruktur bietet für die Untersuchung gegenüber anderen Strukturen einige Vorteile. Zum einen lassen sich die Streuintensitäten bei der Entwicklung des Gitters mittels Besselfunktionen berechnen.²⁴⁰ Zum anderen lassen sie sich einfach herstellen. Des Weiteren sind sie in einer Richtung translationsinvariant, so dass sich die Streubeiträge von verschiedenen Orten addieren und somit zu einem größeren, messbaren Streusignal führen.

In einem ersten Schritt sollen die Orte der Beugungsmaxima bestimmt werden. Eine ebene Welle falle unter einem Winkel Θ_i auf ein Gitter mit der Periode D , wie es in Abbildung 13 skizziert ist. Das Gitter liegt in der xy -Ebene, die Oberflächennormale zeigt in die minus z - und der Gittervektor in x -Richtung, so dass das Gitter in y -Richtung translationsinvariant ist. Die einlaufende Welle liegt in der xz -Ebene. Nach der Gittergleichung lassen sich unter den Winkeln Θ_m die gebeugten Ordnungen beobachten

$$|\sin \Theta_m| = \left| \sin \Theta_i + m \frac{\lambda}{D} \right| \leq 1 \quad (34)$$

mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Für $m = 0$ erhält man den spekulär gestreuten Strahl.²¹⁹ Für den Spezialfall, dass die gestreute Ordnung genau in die entgegengesetzte Richtung des einfallenden Lichtstrahls zurückläuft, spricht man von einem Littrow-Gitter.

Höhere Ordnungen ($m > 0$) treten nur auf, wenn die Gitterkonstante D größer ist als die Wellenlänge λ der gestreuten Strahlung $D > \lambda/2$. Damit sind im Röntgenbereich ($\lambda_{\text{xray}} \approx 0.1\text{nm}$) bei klei-

nen Gitterkonstanten ($D \approx 1000\text{nm}$) auch die höheren Ordnungen gut messbar, während mit sichtbarem Licht ($\lambda_{\text{vis}} \approx 600\text{nm}$) nur eine Ordnung ($m = \pm 1$) auftritt.²⁴¹

Die Beugungseffizienz ist das Verhältnis der Intensitäten in der Beugungsrichtung zur eingestrahelten Intensität $\eta_m = I_m/I_0$. Die Breite W der Maxima ist umgekehrt proportional zur Anzahl N der Beugungsmaxima $W = \pi/N$ während die Intensität I quadratisch ansteigt $I \sim N^2$.²³⁶ Erfolgt die Streuung mit maximaler Intensität in eine bestimmte Ordnung, so spricht man von einem blazed Gitter.²³⁶

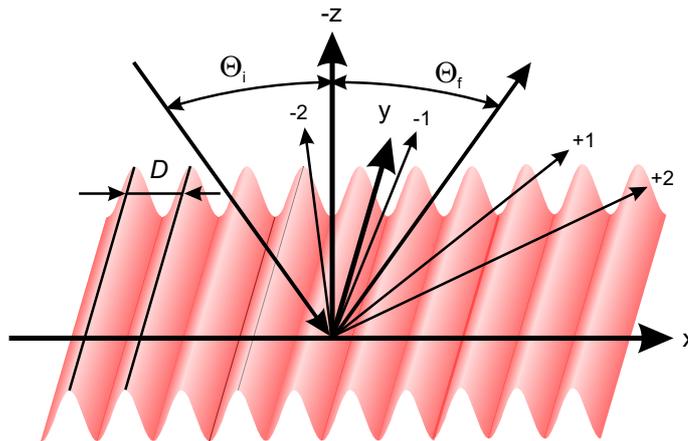


Abbildung 13: Auf ein Gitter mit der Gitterperiode D fällt eine ebene Welle unter dem Winkel Θ_i . Sie wird in verschiedene Beugungsordnungen m gestreut, wobei neben der spekularen Reflexion die $\pm 1.$ und $\pm 2.$ Ordnungen gezeigt sind.

3.1.1 Kohärenz

Bei der Beugung am Gitter bildet sich die Intensität durch Interferenz. Nach dem Huygens'schen Prinzip kann jeder Punkt des Gitters als Ausgangspunkt einer Kugelwelle angesehen werden. Bei der Interferenz von zwei sich überlagernden Wellen kommt es zur kohärenten Überlagerung, so lange die Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen konstant ist. Schwankt die Phasendifferenz statistisch, so gibt es nur noch inkohärente Überlagerung, bei der sich die Intensitäten einfach addieren, ohne dass lokale Intensitätsmaxima und -minima auftreten. Damit sich Nebenmaxima über eine konstruktive Interferenz bilden können, muss die Kohärenzlänge des Lichts größer sein als die Gitterperiode D . Dabei wird zwischen einer räumlichen und einer zeitlichen Kohärenzlänge unterschieden.

Auf Grund der endlichen Energieschärfe schwankt die Wellenlänge um $\Delta\lambda$. Zwei Wellenzüge mit den Wellenlängen λ und $\lambda + \Delta\lambda$ die sich ursprünglich konstruktiv interferieren besitzen nach einer Schwingung die Phasenverschiebung $\phi = 2\pi \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$. Nach $\frac{\lambda}{2\Delta\lambda}$ Schwingungen beträgt die Phasenverschiebung $\phi = \pi$ und es kommt zur destruktiven Interferenz. Somit beträgt die longitudinale Kohärenzlänge

$$L_1 = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda}. \quad (35)$$

Die Wellenlängenunschärfe $\Delta\lambda$ lässt sich auch in eine Energie- oder Zeitunschärfe umrechnen $\Delta t = \frac{c}{\Delta\lambda}$, so dass zeitliche und longitudinale Kohärenz synonym verwendet werden.

Betrachtet man eine ausgedehnte Lichtquelle der Breite S in der Entfernung R so erscheint diese unter dem Winkel $\Delta\theta$. Der Gangunterschied zweier ebener Wellen von beiden Enden der Lichtquelle

darf ebenfalls nur π sein. Daraus folgt eine transversale Kohärenzlänge, innerhalb derer konstruktive Interferenz auftritt

$$L_t = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \approx \frac{\lambda}{2\frac{D}{R}} = \frac{\lambda R}{2D}. \quad (36)$$

Der Ar⁺-Laser hat eine Wellenlängenunschärfe die kleiner ist als $\Delta\lambda < 0.1\text{nm}$. Damit beträgt die longitudinale Kohärenzlänge mindestens $L_l > 600\mu\text{m}$. Bei einem Blendendurchmesser von $D = 10\mu\text{m}$ und einem Abstand Blende-Probe $R = 500\text{mm}$ beträgt die transversale Kohärenzlänge mindestens $L_t > 12\text{mm}$.

Für Laserlicht ist bei einer Gitterperiode von nur wenigen μm die Kohärenzbedingung immer erfüllt. Im Röntgenbereich muss dies nicht sein. Ist die Kohärenzlänge kleiner als die Gitterperiode, so sind keine Beugungsordnungen mehr zu erwarten. Damit lässt sich die Kohärenzlänge durch Variation der Gitterperiode bestimmen.²⁴²

3.2 Röntgenstreuung

Seit seiner Entdeckung durch W. C. Röntgen haben die damals noch X-Strahlen genannten Röntgenstrahlen einen Boom erlebt und sind heute aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken.²⁴³ Bei der Röntgenstrahlung handelt es sich wie beim Licht um elektromagnetische Wellen, jedoch mit wesentlich höherer Energie und damit kürzerer Wellenlänge.

Das mit dem menschlichen Auge sichtbare Licht beginnt bei einer Wellenlänge von $\lambda \approx 800\text{nm}$ ($E = 1.55\text{eV}$, Farbe rot) und endet bei etwa $\lambda \approx 350\text{nm}$ ($E = 3.54\text{eV}$, Farbe violett).²⁴⁴ Dem schließt sich zu größeren Wellenlängen das Infrarot (IR) sowie zu kürzeren Wellenlängen das ultraviolette (UV-) Licht und das Vakuum UV- (VUV-) Licht an. Bei Energien oberhalb von $E > 100\text{eV}$ beginnt die Röntgenstrahlung, was einer Wellenlänge von $\lambda = 12\text{nm}$ entspricht. Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie kommt es neben der Streuung zur Absorption und weiteren Sekundäreffekten, wie dem Aussenden von Fluoreszenzstrahlung, Photoelektronen oder Auger-Elektronen. Dabei spielt die element- und molekulspezifische Verteilung der Elektronen im Raum eine wesentliche Rolle, so dass sich aus Messungen mit Röntgenstrahlen unter anderem Aussagen zu Molekülabständen, räumlichen Orientierungen oder Energieniveaus machen lassen.

A. H. Compton hat als erster ein Oberflächengitter in der Röntgenoptik verwendet. Dabei zeigte er an einem geritzten Kupfergitter, dass verschiedene Wellenlängen in unterschiedliche Richtungen abgelenkt werden.²⁴⁵ Die heutzutage verwendeten Gittermonochromatoren werden typischerweise geätzt.²⁴⁶ Vielfach werden gekrümmte Spiegel genutzt, um den Strahl zu fokussieren. Für die Berechnung der Abbildungen solcher Spiegel werden Raytracing Methoden verwendet.²⁴⁷ Neben den reinen Material- und Geometrie-Eigenschaften, wie Gitterkonstante und Krümmungsradius, spielt die Oberflächenrauigkeit für die Beugungseffizienz im Röntgenbereich eine große Rolle. Um die diffuse Streustrahlung zu minimieren, muss die Oberfläche so glatt wie möglich sein.²³¹ Eine große Beugungseffizienz für Gitter ist nur bei kleinen Einfallswinkeln gegeben, weshalb sie in streifendem Einfall benutzt werden.²⁴⁸ Im senkrechten Einfall werden Zonenplatten verwendet, die einen möglichst großes Aspektverhältnis besitzen müssen. Zonenplatten werden typischerweise für abbildende Systeme wie Röntgenmikroskope angewandt.²⁴⁸

Bei Verwendung von harter Röntgenstrahlung steht sehr kurzwelliges Licht mit einer kleinen Wellenlänge zur Verfügung (bei $E = 10.00\text{keV}$ ist $\lambda = 0.1238\text{nm}$). Damit können wesentlich feinere Details im Ortsraum sichtbar gemacht werden, als dies mit optischem Licht möglich wäre. Der Streueffekt tritt bei der Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den Elektronen des Moleküls auf, wobei die Streuintensität I quadratisch mit der Elektronenzahl Z steigt $I \sim Z^2$. Die Atome im

Polymer besitzen vergleichsweise wenige Elektronen (Kohlenstoff $Z_C = 12$, Stickstoff $Z_N = 14$ und Sauerstoff $Z_O = 16$), so dass eine starke Röntgenquelle benötigt wird. In modernen Beschleunigern entsteht Synchrotronstrahlung mit hoher Brillianz, so dass in einem weiten Spektralbereich hoch intensives Licht verfügbar ist.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Proben an den Synchrotronstrahlungsquellen BESSY II, CHESS und HASYLAB untersucht. Während am CHESS und am HASYLAB elastische Streuxperimente durchgeführt wurden, wurden am BESSY II Photoelektronenspektren aufgenommen. Auf die Streuxperimente wird als erstes eingegangen, während die Spektroskopie im Kapitel 3.13 extra betrachtet wird.

Bei der theoretischen Behandlung von Streuproblemen werden verschiedene Näherungen verwendet. Die kinematischen Streutheorie vernachlässigt mehrfache Streuungen. Die Intensität am Beobachtungsort ergibt sich durch die Überlagerung der Streuamplituden einzelner Objekte in der Probe. Die Mehrfachstreuung der Röntgenwelle im Streuobjekt wird in der dynamischen Streutheorie berücksichtigt.²⁴⁹ Im nächsten Kapitel erfolgt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der Röntgenstreuung, um am Ende die Entwicklung der Streuintensität bei wachsender Gitterhöhe herzuleiten.

3.2.1 Reziproker Raum

Für die theoretische Behandlung von Streuproblemen ist es von großem Vorteil, wenn die Berechnungen im reziproken Raum durchgeführt werden. Der reziproke Raum wird auch Impulsraum oder Q-Raum genannt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben liegt keine besondere Kristallstruktur vor, und so bilden die Richtungen \vec{q}_x , \vec{q}_y und \vec{q}_z im reziproken Raum ein rechtwinkliges Koordinatensystem, mit $\vec{q}_x \parallel \vec{x}$, $\vec{q}_y \parallel \vec{y}$ und $\vec{q}_z \parallel \vec{z}$. Der Wellenvektor \vec{k} ist über

$$k = \left| \vec{k} \right| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (37)$$

mit der Wellenlänge λ verknüpft und zeigt in die Ausbreitungsrichtung. Aus der Wellenlänge λ folgt die Energie E der Welle zu $E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$ sowie der Impuls Q mit

$$Q = \frac{h}{\lambda} = \hbar k. \quad (38)$$

h ist das Plancksche Wirkungsquantum, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und ν ist die Frequenz der Röntgenstrahlung. Es wird nur elastische Streuung betrachtet, d. h. es ändert sich zwar die Richtung, aber nicht die Energie $h\nu_i = h\nu_f$. Die Indizes i und f leiten sich aus dem englischen initial und final ab. Die Richtungsänderung der Welle erfolgt durch den Impulsübertrag $\vec{\Delta Q}$ der Probe. Er berechnet sich aus der einfallenden Welle \vec{k}_i und der ausfallenden Welle \vec{k}_f zu

$$\vec{\Delta Q} = \hbar \vec{k}_f - \hbar \vec{k}_i. \quad (39)$$

Im Folgenden wird zwar weiter von Impulsen q gesprochen aber dimensionsmäßig handelt es sich um reziproke Längen $q = \frac{Q}{\hbar}$. Sie werden historisch in reziproke Ångström \AA^{-1} gemessen (nach Anders Jonas Ångström) oder in der SI Einheit nm^{-1} , wobei die Umrechnung $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ bzw. $1\text{\AA}^{-1} = 10\text{nm}^{-1}$ beträgt. Der Impulsübertrag wird auch Streuvektor genannt

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \vec{k}_f - \vec{k}_i. \quad (40)$$

Die Streugeometrie im Impulsraum ist in Abbildung 14 dargestellt.

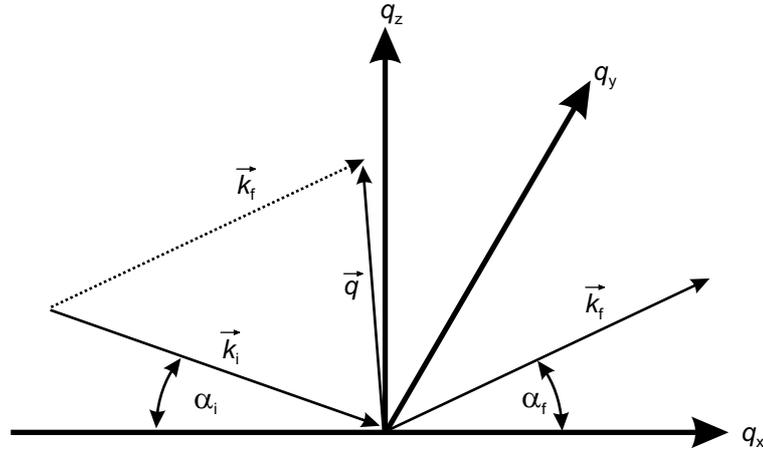


Abbildung 14: Die einfallende Röntgenwelle \vec{k}_i wird an der Oberfläche gestreut, und eine ausfallende Welle \vec{k}_f verlässt die Probe. Dabei wird der Impuls \vec{q} übertragen.

In den folgenden Experimenten liegt die ausfallende Welle in der xz -Ebene, die durch die Oberflächennormale und die einfallende Welle aufgespannt wird. Wegen der durchweg auftretenden kleinen Winkel werden diese von der Oberfläche aus gemessen und nicht, wie in der sichtbaren Optik üblich, von der Oberflächennormalen. Für die Impulsüberträge ergibt sich damit

$$q_x = k(\cos \alpha_i - \cos \alpha_f), \quad (41)$$

$$q_y = 0, \quad (42)$$

$$q_z = k(\sin \alpha_i + \sin \alpha_f). \quad (43)$$

In coplanarer Geometrie liegen die Oberflächennormale \vec{n} , der einfallende Wellenvektor \vec{k}_i und der reflektierte Wellenvektor \vec{k}_f in einer Ebene. Liegt die ausfallende Welle nicht in der Einfallsebene, so ist $q_y \neq 0$ (nicht-coplanare Geometrie) und es werden zusätzliche Information in der zweiten lateralen Richtung gewonnen. Die nachstehenden Betrachtungen erfolgen der Einfachheit halber für die coplanare Streuung.

Sind Einfallswinkel α_i und Ausfallswinkel α_f gleich $\alpha_i = \alpha_f$, so gibt es keinen Impulsübertrag in x -Richtung $q_x = 0$. Diese spekulare Streuung liefert Informationen über den vertikalen Aufbau der Probe. Bei ungleichem Einfallswinkel $\alpha_i \neq \alpha_f$ gibt es immer sowohl eine Information in x -Richtung als auch in z -Richtung.

3.2.2 Streuung am freien Elektron und am Atom

Als Ausgangspunkt wird die Streuung einer unpolarisierten, ebenen Welle an einem freien, punktförmigen Elektron betrachtet. Die Welle breitet sich in z -Richtung aus, und das Feld der elektromagnetische Welle beträgt $\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y$ mit

$$\vec{E}_{x,y} = \frac{1}{\sqrt{2}} E_0 \sin(kz - \omega t + \zeta), \quad (44)$$

$\omega = 2\pi\nu$, der Zeit t und einer Anfangsphase ζ . Weil sich die Frequenz ν der Strahlung nicht ändert und auch die Zeit t hier keinen Einfluss hat, wird der Teil $-\omega t$ nicht weiter ausgeschrieben. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird $\zeta = 0$ gesetzt. Das Elektron erfährt eine Beschleunigung

$$a = F/m = q\tilde{E}/m, \quad (45)$$

wobei F die Kraft ist, die auf das Elektron mit der Ladung $q = -e$ und der Masse $m = m_e$ wirkt. Im Abstand R und unter dem Winkel ϕ besitzt das durch die Beschleunigung a erzeugte elektrische Feld die Stärke

$$E_x = -\frac{qa \cos \phi}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \quad (46)$$

$$\text{und } E_y = -\frac{qa}{4\pi\epsilon_0 c^2 R}. \quad (47)$$

Für die Intensität ergibt sich dann die Thompson-Streuung

$$I = E^2 = E_x^2 + E_y^2 = \frac{e^4 E_0^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 m_e^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right) = \frac{r_0^2 E_0^2}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right) \quad (48)$$

mit dem klassischen Elektronenradius $r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 m_e c^2 = 2.82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ und dem Polarisationsfaktor^{217, 250}

$$\frac{1 + \cos^2 \phi}{2}. \quad (49)$$

Bei der Streuung an einem Atom werden die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen, die Elektronendichte ρ , über das gesamte Volumen V integriert. Die Streuamplitude berechnet sich zu

$$A = \int \rho(r) e^{-ikr} dV. \quad (50)$$

Schließlich werden aus den Atomen Moleküle aufgebaut, die in Schichten auf einem Substrat angeordnet sind, wobei sich die Elektronendichte mit

$$\rho(z) = \frac{1}{d} \int_0^d \rho(x, z) dz \quad (51)$$

berechnen lässt. Gemessen werden immer nur Intensitäten

$$I = AA^*, \quad (52)$$

so dass die Phaseninformation verloren geht. Die Elektronendichteverteilung lässt sich darum nicht eindeutig aus der Messung zurückrechnen und man gewinnt die Dichteverteilung durch einen Vergleich mit Röntgensimulationen.²⁵¹

3.2.3 Brechung und Reflexion

Die elektromagnetische Welle regt die Elektronen in einem Streuobjekt zu Schwingungen an und diese folgen den elektromagnetischen Schwingungen mit gleicher Frequenz. Die Massenträgheit der Elektronen führt zu einer Verzögerung der Elektronenschwingung. Wegen der hohen Energie ($E = 10 \text{ keV}$) besitzt die Röntgenwelle eine Frequenz $\nu = E/h$ in der Größenordnung von $\nu = 10^{18} \text{ Hz}$ und die Verzögerung beträgt mehr als eine halbe Schwingungsperiode. Anders ausgedrückt laufen die Elektronen mit einer kleinen Phasenverschiebung der elektromagnetischen Welle voraus. Damit ist der Brechungsindex n für Röntgenstrahlen in Materie geringfügig kleiner als 1

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (53)$$

Der Dispersionsterm δ liegt in der Größenordnung von $\delta \approx 10^{-5}$ und der Absorptionsterm β liegt bei $\beta \approx 10^{-8}$. Es gibt auch die Definition $n = 1 - \delta - i\beta$, womit sich einige Vorzeichen ändern. n^2 lässt sich gut nähern mit

$$n^2 = 1 - 2\delta + 2i\beta + \delta^2 - \beta^2 \approx 1 - 2(\delta - i\beta). \quad (54)$$

Breitet sich eine ebene Welle in z-Richtung aus so ist

$$E = E_0 e^{-inkz} = E_0 e^{-i(1-\delta)kz} e^{\beta kz}. \quad (55)$$

Nach dem Absorptionsgesetz, nimmt die Intensität exponentiell ab

$$I = EE^* = E_0^2 e^{-\mu z}, \quad (56)$$

wobei μ der Absorptionskoeffizient ist. Daraus folgt sofort die Beziehung $\beta = -\frac{\mu}{2k}$.

Das Snellius'sche Brechungsgesetz lautet in der Notation der Röntgenstreuung

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2. \quad (57)$$

Für Luft ist $\delta_{\text{Luft}} = 10^{-8}$, womit der Brechungsindex in sehr guter Näherung $n_1 = n_{\text{Luft}} \approx 1$ ist. Damit kommt es an der Grenzfläche Luft-Probe zu einem Übergang von einem optisch dichteren Medium zu einem optisch dünneren Medium, und es tritt unterhalb eines kritischen Winkels $\alpha < \alpha_c$ Totalreflexion auf. Über den kritischen Winkel der Totalreflexion lässt sich der Brechungsindex sehr genau bestimmen

$$\cos \alpha_c = n_2 \quad (58)$$

$$\sin^2 \alpha_c = 1 - \cos^2 \alpha_c \approx 2(\delta - i\beta). \quad (59)$$

Weil der kritische Winkel klein ist, gilt $\sin \alpha_c \approx \alpha_c$ und

$$\delta \approx \frac{1}{2} \alpha_c^2. \quad (60)$$

Aus dem kritischen Winkel lässt sich schließlich die mittlere Elektronendichte ρ_e bestimmen

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \rho_e \quad (61)$$

$$\rho_e = \frac{\alpha_c^2 \pi}{r_0 \lambda^2}. \quad (62)$$

Wegen der Stetigkeitsbedingung des elektrischen Feldes bleibt die Tangentialkomponente (x-Richtung) beim Übergang von einem Medium in ein zweites unverändert. Die Transversalkomponente (z-Richtung) erfährt aber eine Änderung

$$q_z = k \left(\sqrt{\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c} + \sqrt{\sin^2 \alpha_f - \sin^2 \alpha_c} \right) \quad (63)$$

$$\text{bzw. } q_z \approx k \left(\sqrt{\sin^2 \alpha_i - 2(\delta - i\beta)} + \sqrt{\sin^2 \alpha_f - 2(\delta - i\beta)} \right). \quad (64)$$

Das Snellius'sche Brechungsgesetz macht lediglich Aussagen über die Richtung der Ausbreitung bei Reflexion und Brechung. Die Intensitätsverhältnisse in Transmission T und Reflexion R werden von den Fresnelschen Gleichungen beschrieben. Für p- und s-Polarisation ist

$$R_p = \frac{\tan(\beta_i - \beta_b)}{\tan(\beta_i + \beta_b)}, \quad (65)$$

$$R_s = -\frac{\sin(\beta_i - \beta_b)}{\sin(\beta_i + \beta_b)}, \quad (66)$$

$$T_p = \frac{2 \sin \beta_b \cos \beta_i}{\sin(\beta_i + \beta_b) \cos(\beta_i + \beta_b)} \quad (67)$$

$$\text{und } T_s = \frac{2 \sin \beta_b \cos \beta_i}{\sin(\beta_i + \beta_b)}. \quad (68)$$

Dabei wurde die in der Optik übliche Schreibweise verwendet, so dass die Winkel β von der Oberflächennormale aus gemessen werden.²⁴⁴ Bei der Reflexion der Synchrotronstrahlung sind nur kleine Winkel im streifenden Einfall zu berücksichtigen $\beta_i = 90 - \alpha_i$ und es gilt $\sin \beta = \cos \alpha$, $\cos \beta = \sin \alpha$, $\sin \alpha \approx \alpha$, $n_1 = 1$, $n_2 = n$, $\cos \alpha_i = n \cos \alpha_b$ sowie

$$n \sin \alpha_b = n \sqrt{\sin^2 \alpha_b} = \sqrt{n^2 - n^2 \cos^2 \alpha_b} = \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i} \quad (69)$$

$$= \sqrt{n^2 - 1 + \sin^2 \alpha_i} = \sqrt{1 - 2\delta - 1 + \sin^2 \alpha_i} \quad (70)$$

$$= \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta}. \quad (71)$$

Für die Reflexion von s-polarisiertem Licht gilt für die Röntgenstreuung

$$R_s = \frac{\sin \alpha_i - n \sin \alpha_b}{\sin \alpha_i + n \sin \alpha_b}. \quad (72)$$

Unter Verwendung von Gleichung 71 und $\sin \alpha \approx \alpha$ beträgt die Reflexion

$$R_s = \frac{\alpha_i - \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta}}{\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta}} = \frac{q_z^0 - q_z}{q_z^0 + q_z}. \quad (73)$$

Für die Fresnelsche Transmissionsfunktion

$$T(\alpha) = \frac{\alpha}{\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 2(\delta + i\beta)}} \quad (74)$$

ergeben sich Maxima, wenn der einfallende Winkel α_i oder der ausfallende Winkel α_f dem kritischen Winkel α_c entspricht

$$\alpha_i = \alpha_c$$

$$\text{oder } \alpha_f = \alpha_c. \quad (75)$$

Diese Orte der Totalreflexion werden in der Röntgenstreuung nach Y. Yoneda auch "Yonedaflügel" genannt.²⁵²

3.2.4 Spekulare und diffuse Streuung

Ist der Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel α_c , so dringt nur eine evaneszente Welle in die Probe ein, und es lassen sich die oberflächennahen Bereiche untersuchen. Oberhalb des kritischen

Winkels dringt der komplette Röntgenstrahl in die Probe ein. Die spekulare Reflektivität R lässt sich beschreiben durch

$$R(q_z) = R_{s,p}(q_z) \left| \frac{1}{\rho_0} \int dz \frac{d\rho(z)}{dz} e^{-iq_z z} \right|^2, \quad (76)$$

wobei sich bei einer ideal glatten Oberfläche eine

$$R(q_z) \sim \frac{1}{q_z^4} \quad (77)$$

Abhängigkeit ergibt.

Eine Schicht der Dicke d führt zu einem Oszillieren der q_z -Streuurve, die nach H. Kiessig auch Kiessig-Oszillationen genannt werden. Am Ort des Maximums ist die Bragg-Bedingung erfüllt

$$m\lambda = 2d \sin \alpha_i, \quad (78)$$

und die Schichtdicke d berechnet sich aus einem Impulsübertrag Δq_z , der über Δm Dickenoszillationen gemessen wird, zu²⁵³

$$d = \frac{2\pi \Delta m}{\Delta q_z}. \quad (79)$$

Die Oberflächenrauigkeit lässt sich zum einen mittels abtastender Methoden bestimmen, wie z. B. AFM oder Stylus Profilometrie, sowie berührungslos durch Streumethoden wie Lichtstreuung oder Röntgenbeugung. Dabei hat die Oberflächenrauigkeit einen Einfluss auf die Streuintensität, denn je rauer die Oberfläche, um so mehr Licht wird diffus gestreut und der Anteil des spekulär gestreuten Lichts geht zurück. Durch Vergleich von experimentellen Streukurven mit Simulationen lässt sich die Rauigkeit σ bestimmen²⁵⁴⁻²⁵⁷

$$R(q_z) \sim \frac{e^{-q_z^2 \sigma^2}}{q_z^4}. \quad (80)$$

Bei Filmen, die Azobenzene enthalten, kommt es auf Grund von Orientierungseffekten während der Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht zu einer Richtungsabhängigkeit der Rauigkeit.²⁵⁸

3.2.5 Röntgenstreuung an Gittern mit wachsender Höhe und steigender Dichte

Obwohl es sich bei der Röntgenstrahlung genauso um elektromagnetische Wellen handelt wie beim sichtbaren Licht, gibt es deutliche Unterschiede bei der Berechnung von Streueignissen. Dies resultiert zum einen aus dem gänzlich anderen Brechungsindex, denn für sichtbares Licht ist $n > 1$, während für Röntgenstrahlung $n < 1$ gilt. Zum anderen wird häufig der streifende Einfall betrachtet, so dass die Näherung $\sin \alpha \approx \alpha$ verwendet werden kann. Ferner ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen 1000fach kleiner als die des sichtbaren Lichts. Weil die Streueffizienz bei Streuobjekten in der Größenordnung der Wellenlänge besonders effektiv ist, tragen jeweils andere Streuobjekte zur maximalen Streuung bei. Auch die Absorption von Röntgenstrahlen ist um mehrere Größenordnungen kleiner als beim sichtbaren Licht. Ist der Einfallswinkel größer als der kritische Winkel wird die gesamte Probe durchstrahlt, und am Substrat kommt es zu einer zusätzlichen Streuung, die Beiträge zur Streuintensität liefert.

Eine erste Näherung für die Streuung an einem periodischen Gitter wird analog zur Beugung von Licht an akustischen Gittern beschrieben, und wird als Raman-Nath-Streuung bezeichnet. Die Beugungseffizienz folgt dabei einer Besselfunktion erster Ordnung. Dazu nehmen wir an, dass sich

ein Oberflächenrelief ausbildet und zusätzlich darunter ein Dichtegitter mit einer lokal variierenden Elektronendichte. Die Streuung am Oberflächengitter kann somit in mehrere Anteile verschiedenen Ursprungs aufgeteilt werden:

Erstens erfolgt eine direkte Streuung am Oberflächengitter.

Zweitens gibt es einen Streuanteil an einem Dichtegitter.

Drittens tritt diffuse Streuung auf, sowie sonstige Untergrundstreuung.

Die Streugeometrie am Oberflächengitter ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Oberfläche besitzt eine sinusförmige Modulation

$$h(x) = h_{\max} \cos q_D x \quad (81)$$

mit der maximalen Gitterhöhe h_{\max} und der Gitterperiode D , sowie

$$q_D = \frac{2\pi}{D}. \quad (82)$$

Der Röntgenstrahl leuchtet das Gitter über eine Breite lx und eine Länge ly in x- und y-Richtung aus. Für einen Polymerfilm der Dicke d , mit einem dispersiven Anteil δ_P und einem zum Substrat gehörenden δ_S , berechnet sich die Streuamplitude folgendermaßen:

$$A(q) = \frac{1}{2q_z^2} \int \delta(r) e^{iqr} dV = \frac{1}{2q_z^2} \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \int_{-ly/2}^{ly/2} dy \int_{h(x)}^{\infty} dz \delta(x, z) e^{i(q_x x + q_z z)}. \quad (83)$$

Die Integration über dy kann einfach ausgeführt werden, während die Integration in z-Richtung an der Polymerfilm-Substrat-Grenze geteilt wird

$$A(q) = \frac{ly}{2q_z^2} \int_{-lx/2}^{lx/2} dx e^{iq_x x} \left(\int_{h(x)}^d dz \delta_P e^{iq_z P z} + \int_d^{\infty} dz \delta_S e^{iq_z S z} \right). \quad (84)$$

Mit

$$\int_d^{\infty} dz \delta_S e^{iq_z S z} = -i \frac{1}{q_z} \delta_S e^{iq_z S d} \quad (85)$$

$$\text{und } \int_{h(x)}^d dz \delta_P e^{iq_z P z} = i \frac{1}{q_z} \delta_P e^{iq_z P d} - i \frac{1}{q_z} \delta_P e^{iq_z P h(x)} \quad (86)$$

beträgt die Streuamplitude

$$A(q) = \frac{ly}{i2q_z} \left(e^{iq_z S d} \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \delta_S e^{iq_x x} - e^{iq_z P d} \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \delta_P e^{iq_x x} + \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \delta_P e^{i(q_x x + q_z P h(x))} \right). \quad (87)$$

Für die beiden ersten Integrale gilt

$$\int_{-lx/2}^{lx/2} dx e^{iq_x x} = lx \operatorname{sinc} q_x \quad (88)$$

$$\text{mit } \text{sinc} q_x = \frac{\sin \frac{lx}{2} q_x}{\frac{lx}{2} q_x}. \quad (89)$$

Auf Grund der Sinusfunktion im Exponenten vom letzten Integral wird zur Lösung die Jacobi-Anger-Erweiterung benötigt, die den Exponentialterm in eine Besselfunktionsreihe entwickelt²²⁰

$$e^{iG \sin \xi} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(G) e^{in\xi}. \quad (90)$$

J_n sind die Besselfunktionen 1. Gattung n -ter Ordnung. Mit $G = q_{z,p} h_{\max}$ und $\xi = q_D x$ kann die Integration jetzt summandenweise durchgeführt werden

$$\int_{-lx/2}^{lx/2} dx e^{i(q_x x + q_{z,p} h_{\max} \cos q_D x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(q_{z,p} h_{\max}) e^{in\pi/2} \text{sinc}(q_x + nq_D). \quad (91)$$

Damit oszillieren die Beugungsordnungen n mit zunehmender Gitterhöhe h_{\max} , wobei die Oszillation jeweils einer Besselfunktion J_n gleicher Ordnung n folgt.

Während die Dichte des Substrates konstant ist, kann es im Polymer noch zu zusätzlichen Dichteschwankungen kommen. Deren Form kann von der eines reinen Sinusgitters abweichen und wird darum mit einer Fourierentwicklung beschrieben

$$\delta_P(x) = \delta_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \delta_m \cos m q_D x, \quad (92)$$

wobei δ_m die Koeffizienten der Fourierentwicklung sind. Mit dieser Erweiterung lässt sich die Integration durchführen, so dass

$$\int_{-lx/2}^{lx/2} dx \delta_m \cos(m q_D x) e^{iq_x x} = \text{sinc}(q_x) + \frac{\delta_m}{2} \text{sinc}(q_x \pm m q_D) \quad (93)$$

und

$$\begin{aligned} \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \delta_m \cos(m q_D x) e^{i(q_x x + q_{z,p} h_{\max} \cos q_D x)} &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(q_{z,p} h_{\max}) e^{in\pi/2} [\text{sinc}(q_x + nq_D) \\ &+ \frac{\delta_m}{2} \text{sinc}(q_x + (n \pm m) q_D)]. \end{aligned} \quad (94)$$

Die Streuamplitude berechnet sich schließlich zu

$$\begin{aligned} A^{\text{x-ray}} = A(q) &= \frac{lxly}{iq_z} \left\{ \delta_S \text{sinc}(q_x) e^{iq_z s d} + \delta_0 \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(q_{z,p} h_{\max}) e^{in\pi/2} \right) \left[\text{sinc}(q_x + nq_D) \right. \right. \\ &+ \left. \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_m}{2} \text{sinc}(q_x + (n \pm m) q_D) \right] \\ &\left. - \delta_0 e^{iq_z p d} \left[\text{sinc}(q_x) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_m}{2} \text{sinc}(q_x + (n \pm m) q_D) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (95)$$

Für $n = m = 0$ ergibt sich die spekulare Streuung. An den Orten $q_x = nq_D$ befinden sich die

Beugungsordnungen n des Oberflächengitters bzw. für $q_x = mq_D$ die Beugungsordnungen m für das Dichtegitter. Die Beiträge des Dichtegitters erfolgen immer an den Stellen q_x , bei denen auch vom Oberflächengitter ein Streubeitrag zu erwarten ist.

Für das Dichtegitter wird in erster Näherung nur die Ordnung $m = 1$ betrachtet. Damit gilt für die Streuamplitude in den Maxima der Ordnung n

$$A(q_x = nq_D) \sim J_n(q_z p h_{\max}) + \frac{\delta_1}{2} e^{iq_z d}. \quad (96)$$

Die Intensität ändert sich mit der Zeit, da sowohl die maximale Gitterhöhe h_{\max} als auch die Dichte δ_1 eine Funktion der Zeit sind.

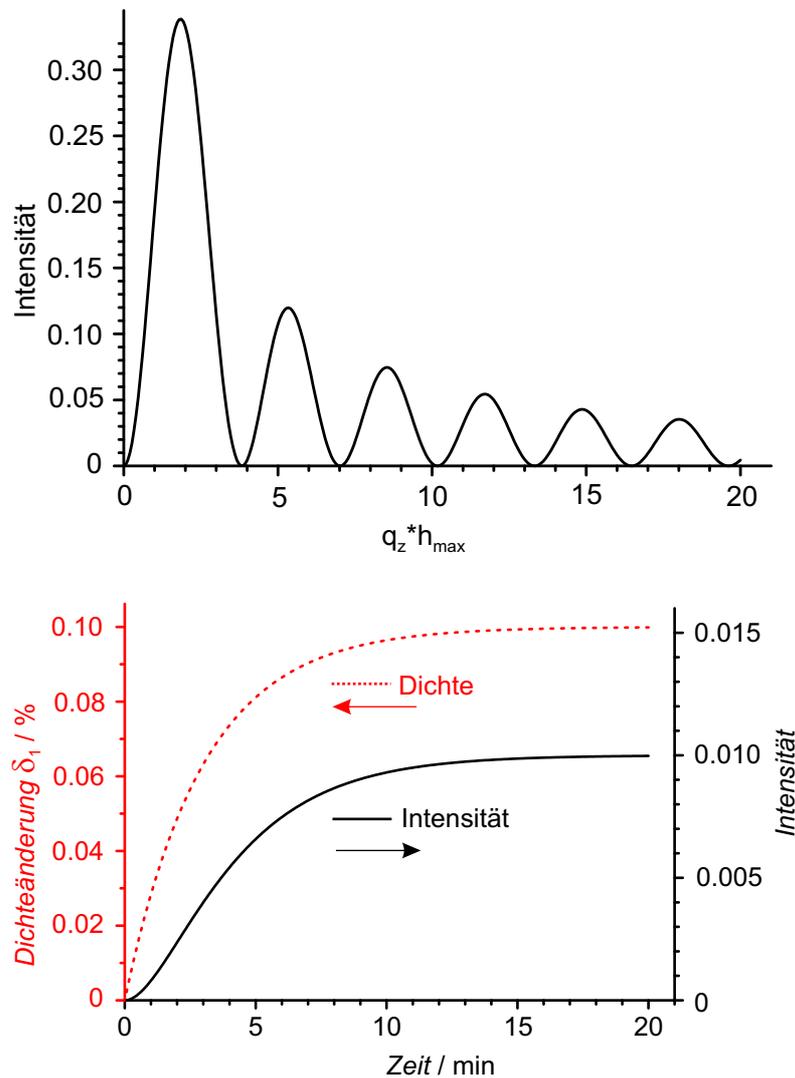


Abbildung 15: Für ein reines Oberflächengitter (oben) folgt das Röntgenstreusignal einer Besselfunktion erster Art, wenn die Gitterhöhe steigt. Gezeigt ist der Intensitätsverlauf für die erste Beugungsordnung. In der unteren Grafik ist die Entwicklung der Röntgenstreuintensität gezeigt, die aus einer Dichteänderung δ_1 resultiert.

Der Streuvektor q ist eine komplexe Größe $q = q^{\text{re}} + iq^{\text{im}}$, wobei der imaginäre Anteil q^{im} die Dämpfung bzw. Absorption beschreibt und die Intensität I in der Tiefe mit $I \sim e^{-q_z^{\text{im}} d}$ abfällt. Aus dem Realteil q^{re} folgen die Schichtdickenoszillationen $e^{iq_z^{\text{re}} d}$. Unter streifendem Einfall wird die In-

tenazität durch die Transmissionsfunktion T beeinflusst

$$I^{\text{x-ray}}(q) = \frac{I_0}{2q_z^2 l x l y} |T(\alpha_i) T(\alpha_f) A^{\text{x-ray}}(q)|^2. \quad (97)$$

Dabei ist I_0 die einfallende Intensität und $l x l y$ die Größe des Strahls auf der Probe.

3.3 Streuung mit sichtbarem Licht

Bei der Streuung mit sichtbarem Licht liefert ein Phasengitter neben dem Oberflächengitter und einem Dichtegitter einen dritten Streubeitrag. Das Phasengitter entsteht durch eine Orientierung der Seitenketten und dreht die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts. Wird mit linear polarisiertem Licht auf diese Gitter eingestrahlt, und wird das gebeugte Licht auf seine Polarisationsanteile untersucht, so können die Streuanteile des Oberflächengitters und des Dichtegitters vom Phasengitter getrennt werden.

Die Entwicklung der Streuintensität ist polarisationsabhängig (siehe Abbildung 16), wobei sich Gitter herstellen lassen, die für bestimmte Beugungsordnungen nur wohl definierte Polarisationen erlauben. Ein zu 100% zirkular polarisierter Strahl lässt sich damit in nur eine Beugungsordnung streuen.^{259,260} Für ein Reflexionsgitter ist die polarisationsabhängige Streuintensität in Abbildung 16 dargestellt.^{261–263}

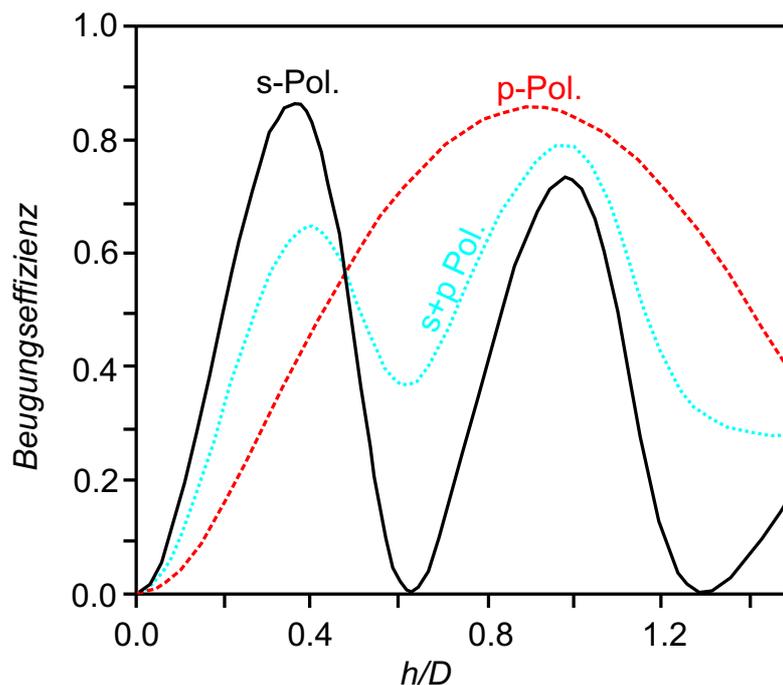


Abbildung 16: Beugungseffizienz eines Reflexionsgitters für verschiedene Polarisationsrichtungen (Abbildung nach²³⁹).

Die Änderung der Polarisationsrichtung in einem optischen System lässt sich mit Hilfe der Jones' Matrizen beschreiben. Dabei wird für jedes Element eine Drehmatrix T definiert, die die Polarisationsrichtung ändert. Der Einfluss des Orientierungsgitters T_A ist dabei ein anderer als der des Oberflächengitters T_R . Durch getrennte Messung von verschiedenen Polarisationsrichtungen für die einzelnen Beugungsordnungen lassen sich die Streuanteile von beiden Gittern trennen.^{133,264–268} Für

einen Probenstrahl S beträgt die transmittierte Intensität

$$I = [T_A T_R S] [T_A T_R S]^* . \quad (98)$$

wobei $*$ die komplex Konjugierte ist.^{268, 269}

Im Folgenden sollen die Entwicklung der Beugungseffizienz für ein wachsendes Dichtegitter und ein sich bildendes Oberflächengitter berechnet werden. Dazu sind auch die Reflexionen an den Grenzflächen Luft-Polymer, Polymer-Glas und Glas-Luft zu berücksichtigen.¹⁴¹ Für eine zeitliche Entwicklung des Streumaximums beim Schreiben oder Löschen des Gitters spielen diese Beiträge eine untergeordnete Rolle und werden darum hier vernachlässigt. Die Streuung mit sichtbarem Licht lässt sich ähnlich wie die Röntgenbeugung beschreiben. Jedoch liegt der Brechungsindex bei $n \approx 1.5$, und er wird in einer Fourierreihe entwickelt

$$n^{\text{vis}}(x) = n_0^{\text{vis}} \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} n_m \cos m q_D x \right) . \quad (99)$$

Für die optische Streuamplitude gilt dann

$$A^{\text{vis}}(q) = \int \frac{1-n}{1+n} e^{i n q r} dV \quad (100)$$

$$A^{\text{vis}}(q) = \frac{ly}{i2q_z} \left[e^{i q_z s d} \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \frac{1-n}{1+n} e^{i q_x x} - e^{i q_z p d} \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \frac{1-n}{1+n} e^{i(q_x x - q_z p n^{\text{vis}}(x))} + \int_{-lx/2}^{lx/2} dx \frac{1-n}{1+n} e^{i(q_x x + q_z p h(x))} \right] . \quad (101)$$

Wird für den Brechungsindex nur die erste Fourierkomponente berücksichtigt, so lässt sich folgende Näherung anwenden

$$\frac{1-n_0(1+n_1 \cos q_D x)}{1+n_0(1+n_1 \cos q_D x)} \approx \frac{1-n_0}{1+n_0} - \text{const } n_1^2 - \frac{n_1}{2} \cos q_D x \approx R - \frac{n_1}{2} \cos q_D x . \quad (102)$$

Die Integrale werden sukzessive gelöst, und es ergibt sich analog zur Röntgenstreuung

$$A^{\text{vis}}(q) = \frac{R l x l y}{i q_z} \left[\text{sinc}(q_x) e^{i q_z s d} + n_0 \sum_{g=-\infty}^{\infty} J_g(q_z p h_{\text{max}}) e^{i g \pi / 2} \text{sinc}(q_x + g q_D) - n_0 e^{i q_z p d} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(q_z p n_m d) e^{i m \pi / 2} \text{sinc}(q_x + m q_D) - n_0 \sum_{s=-\infty}^{\infty} J_s(q_z p h_{\text{max}}) e^{i s \pi / 2} \frac{n_1}{4} \text{sinc}(q_x + (s \pm 1) q_D) + n_0 e^{i q_z p d} \sum_{t=-\infty}^{\infty} J_t(q_z p n_t d) e^{i t \pi / 2} \frac{n_1}{4} \text{sinc}(q_x + (t \pm 1) q_D) \right] . \quad (103)$$

Für n_1 gilt $n_1 \lesssim 0.2$ und somit können die Streubeiträge aus höheren Ordnungen, die nur mit $\frac{n_1}{4}$ zur Streuamplitude beitragen, vernachlässigt werden. Damit ist die Streuamplitude in den Beugungs-

ordnungen die Differenz zweier Besselfunktionen

$$A^{\text{vis}}(q_x = m q_D) \sim J_m(q_{z,p} h_{\text{max}}) - e^{i q_{z,p} d} J_m(q_{z,p} n_m d). \quad (104)$$

3.4 Aufbau eines optischen Labors

Um die Dynamik der Gitterbildung mit sichtbarer Lichtstreuung untersuchen zu können, wurde an der Universität Potsdam ein eigenes Labor aufgebaut, in dem Oberflächengitter hergestellt werden können. Die Bildung eines Oberflächengitters setzt in der Probe eine zeitlich konstante Verteilung der elektrischen Feldstärke und Feldrichtung voraus. Feldstärke und -richtung werden durch die Interferenz von zwei ebenen Wellen eines Lasers erzeugt. Ändert sich der Phasenunterschied zwischen den beiden Laserstrahlen um π , so ändert sich die Intensitätsverteilung in der Probe. An den Orten, an denen vorher Maxima waren, sind dann Minima und umgekehrt. Um qualitativ gute Gitter schreiben zu können, muss die Phasendifferenz $\Delta\phi$ möglichst klein gehalten werden. Sie berechnet sich aus dem Gangunterschied Δl zu

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\Delta l}{\lambda}, \quad (105)$$

wobei λ die Wellenlänge des Schreiblasers ist. Soll die Phasendifferenz nur $\pi/10$ betragen, so folgt mit der Wellenlänge $\lambda = 488\text{nm}$ ein maximaler Gangunterschied von

$$\Delta l \leq \frac{\lambda}{20} \approx 25\text{nm}. \quad (106)$$



Abbildung 17: Aufbau der Lichtstreuexperimente im optischen Labor der Universität Potsdam.

Für die Praxis heißt dies, dass Vibrationen so weit zu dämpfen sind, dass ihre maximale Amplitude 25nm beträgt. Wegen der Notwendigkeit einer über einen großen zeitlich Bereich stabilen

Interferenz, sind an die Schwingungsdämpfung hohe Anforderungen zu stellen. Vibrationen führen unweigerlich zu einer Verschlechterung der Gitterbildung. Der optische Aufbau befindet sich aus diesem Grunde auf einem schwingungsgedämpften Tisch. Die Kühlung der Laser hat sich als eine zusätzliche Vibrationsquelle herausgestellt. Darum sind die Laser mit ihrer Kühlung auf einem separaten Tisch platziert. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 18 skizziert.

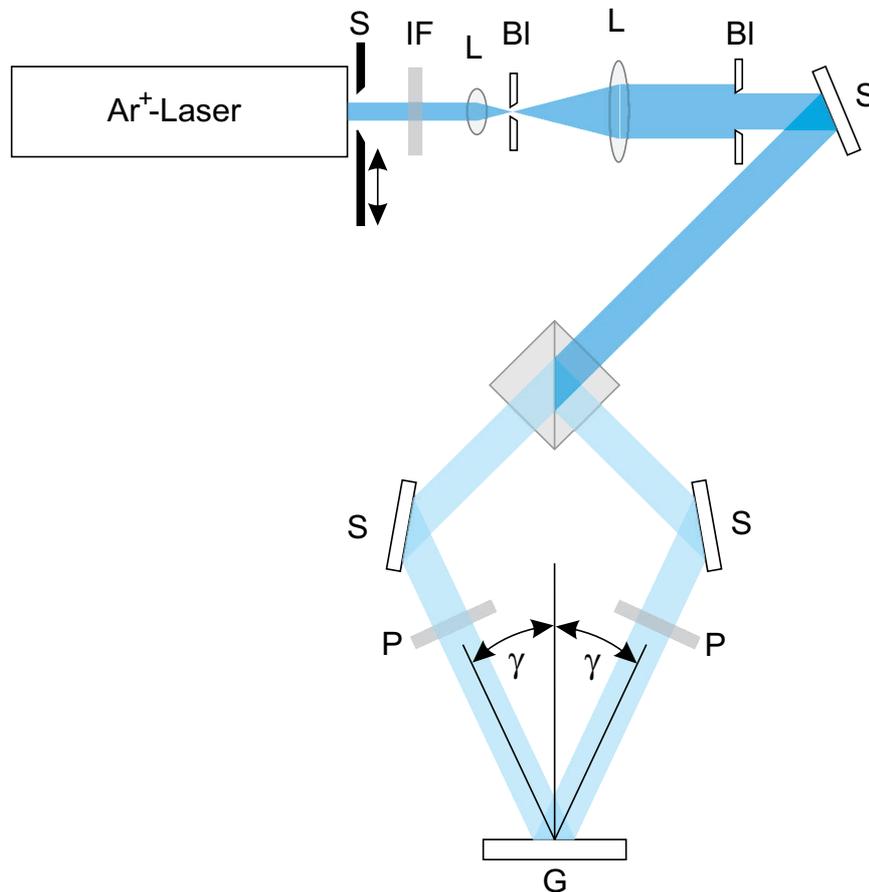


Abbildung 18: Aufbau zum Schreiben eines Oberflächengitters im Labor. Der Interferenzfilter IF selektiert die gewünschte Wellenlänge. Die erste Blende BI dient als Raumfilter und beide Linsen L weiten den Strahl auf. Ein Strahlteiler erzeugt zwei gleiche Teilstrahlen, die über Spiegel S an der Probe G ein Interferenzmuster bilden. Über Polarisatoren P lässt sich die Polarisationsrichtung der Teilstrahlen verändern.

Die Wellenlänge λ wird entweder im Ar^+ -Laser oder extern mit einem Interferenzfilter selektiert. In dieser Arbeit wurde durchgehend die Wellenlänge $\lambda = 488\text{nm}$ verwendet. Zur Verbesserung der optischen Qualität des Schreiblasers wurde der Strahl mit einem Raumfilter von Störungen befreit. Die Ausdehnung des Gitters ist durch den Strahldurchmesser des Schreiblasers begrenzt. Daher wurde der Laserstrahl nach dem Prinzip eines Kepler-Fernrohrs aufgeweitet. Mit einer Blende wurde der Strahl begrenzt und durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Nach Umlenkung über zwei Spiegel überlagerten sich die beide Strahlen schließlich am Probenort. Durch Variation der Winkel γ zwischen den Teilstrahlen konnte die Gitterkonstante D geändert werden

$$D = \frac{\lambda}{2|\sin \gamma|}. \quad (107)$$

Die Dauer der Belichtung ließ sich mittels eines elektronisch gesteuerten Shutter's variieren, die Leistung konnte über die Steuereinheit des Lasers geregelt werden. Sofern nicht anders vermerkt, wurde zum Schreiben eine Leistungsdichte von $P = 20\text{mW}/\text{cm}^2$ verwendet.

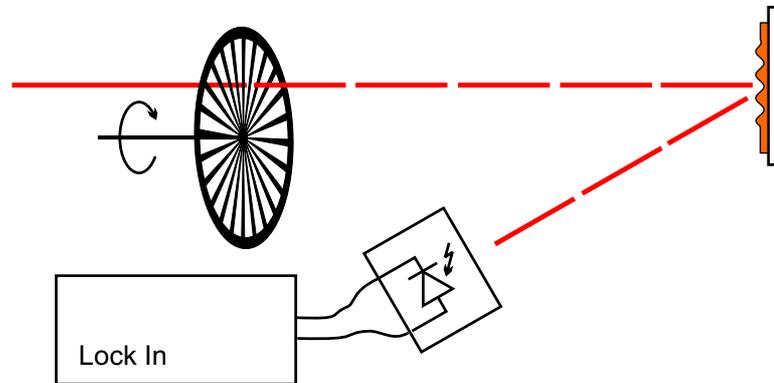


Abbildung 19: Nachweis der Gitterbildung durch Beugung mit einem roten Laser. Die Messsignale werden von einem Lock-In Verstärker aufgezeichnet. Dabei kann sowohl eine reflektierte, als auch eine transmittierte Beugungsordnung (hier nicht gezeigt) gemessen werden.

Mit einem zweiten Laser konnte das sich bildende Gitter untersucht werden. Die Laserwellenlänge lag in einem Bereich, in dem das zu untersuchende Polymer nicht absorbierte. Hier wurde entweder ein HeNe-Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 632.8\text{nm}$ verwendet oder ein roter Diodenlaser. Die Leistungsdichte dieser Laser betrug 1 bis $3\text{mW}/\text{cm}^2$. Im Film streute das rote Laserlicht am Gitter, und die Beugungssignale konnten mit Photozellen elektronisch aufgezeichnet werden. Die Zeitauflösung des Photosignals betrug 0.1-1 Sekunde. Mit einem Lock-In-Verstärker ließ sich störendes Streulicht unterdrücken. Der ursprünglich kontinuierliche Laserstrahl wurde dazu mit einer rotierenden Segmentscheibe in einen periodischen Strahl der Frequenz f_{Laser} umgewandelt. Der Lock-In-Verstärker zeichnete nur noch das Signal der Photodiode mit derselben Frequenz auf. Damit ließen sich Störsignale, die ein anderes zeitliches Verhalten besaßen, ausschalten.

Ein typisches Beispiel der Entwicklung der ersten Beugungsordnung bei der Bildung eines hohen Gitters ist in Abbildung 20 gezeigt. Dazu wurde über mehrere Stunden ein Gitter geschrieben. Die Glätte der Beugungskurve ist dabei ein gutes Maß für die Stabilität des Messaufbaus. Die Intensität lässt sich mit Gleichung 104 berechnen. Für ein reines Oberflächengitter ergibt sich ein Wachstum, wie es in Abbildung 21 zu erkennen ist.

3.4.1 Filmpräparation

Das Polymer pDR1M wird in Tetrahydrofuran aufgelöst und mit einer Schleuder (Spincoater) auf ein Substrat aufgetragen. Die Filmdicke kann über die Drehgeschwindigkeit und Konzentration in einem weiten Bereich (20nm bis zu μm) variiert werden. Nach dem Schleudern werden die Filme für einige Stunden bei 70°C getrocknet. Dabei entweicht das restliche Lösungsmittel, jedoch wird der Film auch kompakter, d.h. das freie Volumen zwischen den Molekülen nimmt ab. Es ist zu verhindern, dass das gesamte freie Volumen verschwindet, weil sonst keine Isomerisierung mehr stattfinden kann. Das

Gitterschreiben wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, so dass sich das Polymer ($T_g = 129^\circ\text{C}$) im glasartigen Zustand befindet. Die Filmdicke wird durch ein Telestepper, ein AFM, durch Absorption oder Ellipsometrie bestimmt.

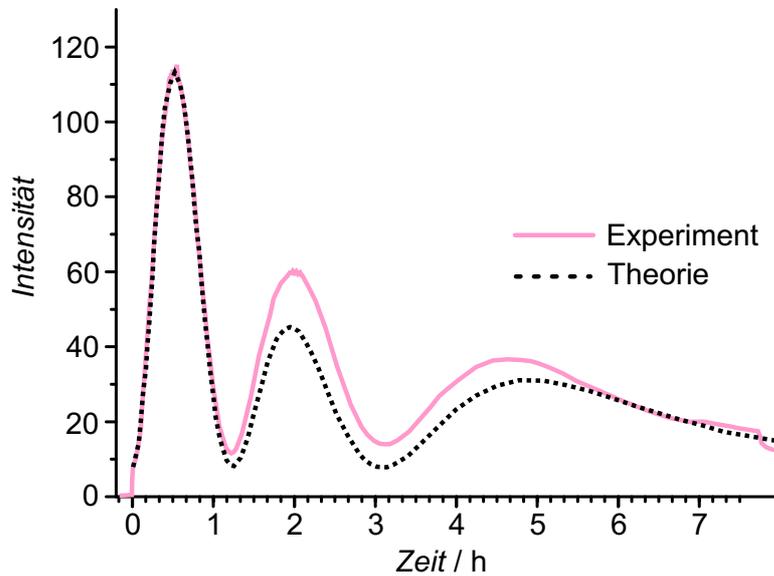


Abbildung 20: Entwicklung der Streuintensität in Transmission für die erste Beugungsordnung. Für die Berechnung der Streuintensität wurde ein reines Oberflächengitter angenommen. Die nahezu instantane Intensitätsänderung am Beginn wurde durch eine konstante Verschiebung der Streuintensität berücksichtigt.

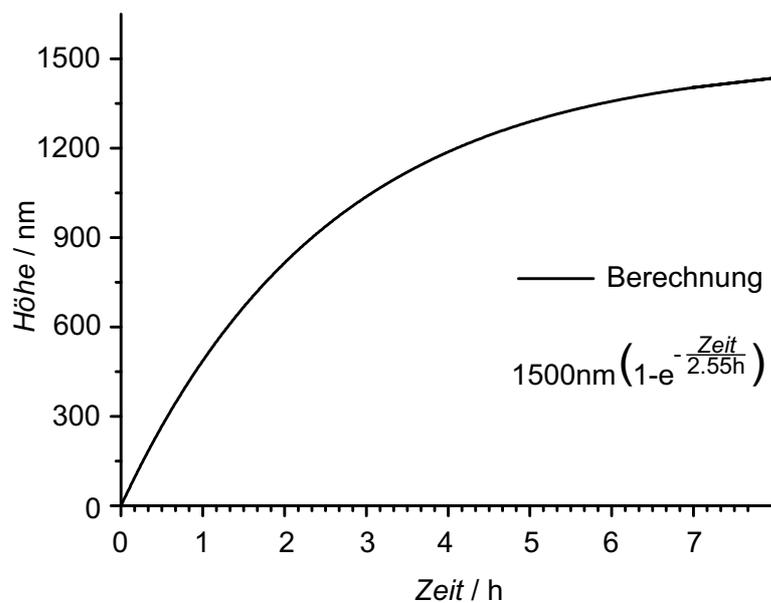


Abbildung 21: Entwicklung der Gitterhöhe beim Schreiben eines Oberflächen-gitters über mehrere Stunden. Dabei entsteht ein sehr hohes Gitter, so dass auch im optischen Bereich Oszillationen für die Streuintensität zu erwarten sind.

3.5 Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop (AFM)

Untersuchungen mit dem AFM (*atomic force microscope*) gehören heutzutage schon zu den Standarduntersuchungen, und darum soll auf die Funktionsweise des AFMs nicht weiter eingegangen werden. Für die hier durchgängig verwendeten weichen Materialien ist das AFM in einem Nicht-Kontakt-Modus zu betreiben. Wird ein AFM im Kontakt-Modus verwendet, so zieht die Spitze die ganze Zeit über die Oberfläche. Dies kann bei kleinen Gitterhöhen, oder sehr weichen Proben zu falschen Ergebnissen führen. Für die Untersuchungen wurden verschiedene AFMs der Firmen Digital Instruments (Nanoscope II, Nanoscope III und IIIa) und Anfathec (SXM) verwendet. Neben den Informationen über die Höhenverteilung einer Oberfläche gibt ein Phasenbild auch Auskunft über die Festigkeit bzw. Dichte des Materials.²⁷⁰

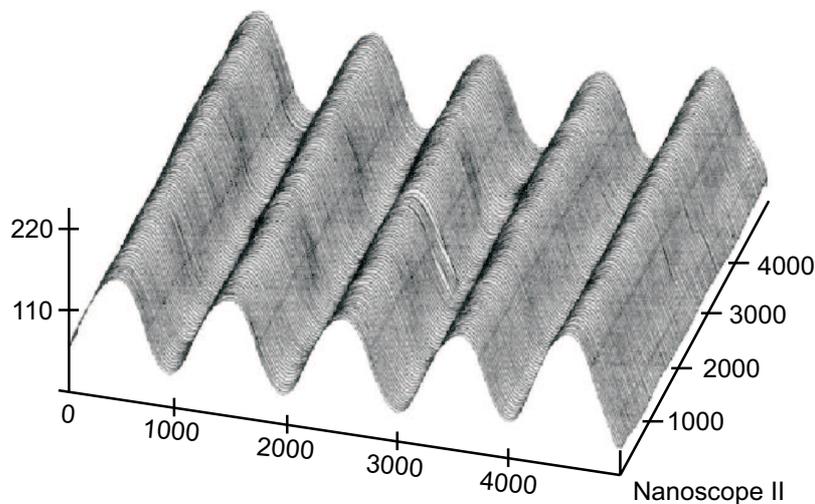


Abbildung 22: Dreidimensionale Darstellung der Höhenverteilung eines Liniengitters.

Bei sämtlichen AFM Aufnahmen ist die Bildgröße und der Höhenmaßstab zu beachten. Wegen der starken Vergrößerung ist meistens nur ein kleiner Probenbereich von $3\mu\text{m}$ bis $5\mu\text{m}$ gezeigt. Um Informationen über die gesamte Probe zu erhalten, sind mehrere Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen und mit jeweils einer Serie von verschiedenen Auflösungen durchzuführen.

In Abbildung 22 ist ein typisches Linienrelief eines Oberflächengitters zu erkennen. Über die gesamte Fläche, die mit einem Interferenzmuster bestrahlt wird, bildet sich ein regelmäßiges Gitter. Um ein Kreuzgitter zu erzeugen, wie es in Abbildung 23 zu sehen ist, wird die Probe zweimal unter identischen Bedingungen beleuchtet. Zwischen beiden Belichtungen wird die Probe um 90° gedreht.

Zusätzlich zur bildlichen Darstellung sind mit einem AFM und der dazugehörigen Software verschiedene quantitative Aussagen möglich. Ein Querschnittsbild, wie es in Abbildung 24 dargestellt ist, zeigt die Gitterhöhe über mehrere Perioden. Über einen frei wählbaren Bildausschnitt kann die

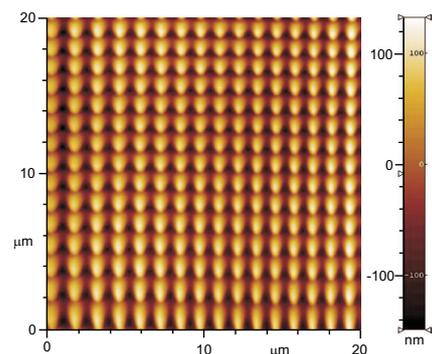


Abbildung 23: AFM-Höhenbild eines Kreuzgitters, wie es durch zweifache Belichtung erzeugt wurde.

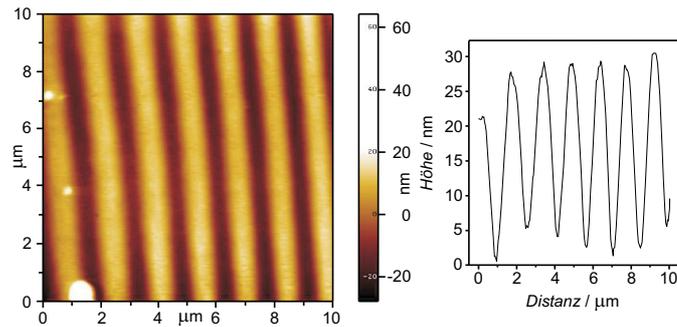


Abbildung 24: Höhenbild eines Liniengitters und ein Querschnittsbild, mit dem die Höhen der einzelnen Maxima und ihre Verteilung quantifiziert werden kann.

Rauigkeit σ bestimmt werden. Außerdem lässt sich eine Fourieranalyse durchführen, mit deren Hilfe Aussagen über die Reliefform möglich sind.

In Abbildung 25 ist die Startphase der Gitterentstehung in einer Serie von Höhenbildern dargestellt. Dazu wurden vier Proben mit dem AFM untersucht, eine Probe vor der Bestrahlung und jeweils eine Probe nach einer Belichtungszeit t_B von 5, 10 und 15 Sekunden. Nach fünf Sekunden ist bereits ein Gitter zu erkennen. Verfolgt man die Intensität längs eines Maximums, so sind starke Höhenschwankungen zu erkennen ($h = 13\text{nm} \pm 5\text{nm}$, $\Delta h/h = 40\%$). Nach 10 Sekunden ist das Gitter schon wesentlich regelmäßiger ($h = 15\text{nm} \pm 4\text{nm}$, $\Delta h/h = 25\%$) und nach 60 Sekunden gibt es nur noch kleine Abweichungen von der mittleren Gitterhöhe ($h = 22\text{nm} \pm 3\text{nm}$, $\Delta h/h = 15\%$). In dieser Serie zeigt sich sehr deutlich, dass die Gitterbildung lokal erfolgt. Nur so können benachbarte Bereiche derart große Höhendifferenzen aufweisen.

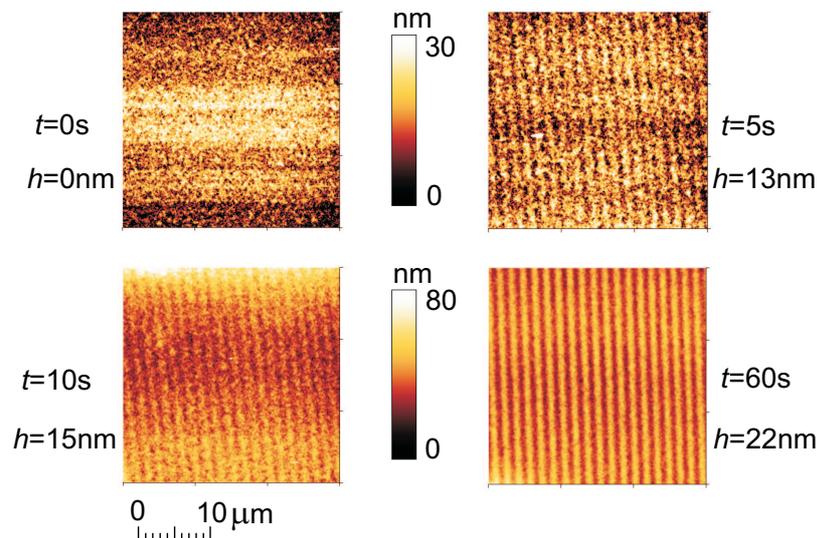


Abbildung 25: Die obige Bilderserie spiegelt die Entwicklung eines Oberflächen-gitters im AFM-Bild wieder. Ausgehend vom flachen Film vor der Beleuchtung, sind die Bilder nach 5s, 10s und 60s Einschreiben im Tapping-Modus (Digital Instruments - Nanoscope IIIa) aufgenommen worden.

3.6 Experimente mit Synchrotronstrahlung

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Durchführung von Röntgenstreuexperimenten *während* des holographischen Schreibens von Oberflächengittern (*in-situ*). Hologramme wurden noch nicht direkt im Synchrotronlabor hergestellt. Für die optische Holographie werden im Labor schwingungsarme optische Tische verwendet, und auf jegliche bewegliche Elemente wird wegen der Vibrationsgefahr verzichtet. Die Diffraktometer am Synchrotronstrahlungsmessplatz sind jedoch mit Motoren versehen, um die Probe präzise und möglichst leicht in diversen Streugeometrien zu untersuchen. Verschiedene experimentelle Verbesserungen wurden durchgeführt, so dass jetzt auch am Synchrotronlabor Hologramme hergestellt werden können. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es auch Experimentierplätze gibt, die für das holographische Schreiben wegen der auftretenden Schwingungen nicht geeignet sind.

Neben *in-situ* Untersuchungen wurden mit Synchrotronstrahlung auch zahlreiche im optischen Labor vorbereitete Proben in verschiedenen Streugeometrien untersucht. Im nächsten Abschnitt wird kurz die grundlegende Erzeugung von Synchrotronstrahlung erläutert. Anschließend werden die Eigenschaften der verschiedenen Beamlines und der verwendeten Detektoren erklärt.

3.6.1 Synchrotronstrahlung

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um amorphe Polymere. Diese besitzen nur eine relativ kleine Elektronendichte und somit nur eine kleine Streuamplitude. Damit ein gutes Signal gemessen werden kann, muss eine starke Röntgenquelle ausgewählt werden. Mit modernen Speicherringen steht diese zur Verfügung. Sie liefert eine Intensität, die um mehrere Zehnerpotenzen über der von Röntgenröhren liegt.

In Speicherringen werden Elektronen (oder ihre Antiteilchen, die Positronen) mit hoher Energie (einige GeV) auf kreisförmigen Bahnen im Vakuum gehalten. Bei jeder Beschleunigung geben die Elektronen einen Teil ihrer Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab, wobei jede Richtungsänderung auch eine Beschleunigung ist. So wird bei jeder Ablenkung der Elektronen Synchrotronlicht emittiert. Speicherringe zeichnen sich als hoch intensive Lichtquellen über einen großen Spektralbereich (IR bis Röntgenstrahlung) aus. Die Wellenlänge lässt sich meistens mit einem Monochromator über einen Bereich frei auswählen.

Die ersten Experimente mit Synchrotronstrahlung wurden an für die Teilchenphysik konzipierten Speicherringen durchgeführt, bei denen die Strahlung als unvermeidlicher Nebeneffekt auftrat. Die Strahlung hat sich jedoch als so gut für Experimente herausgestellt, dass neuere Beschleuniger und Speicherringe auf die Abstrahlung von Synchrotronlicht optimiert werden. Inzwischen hat sich die Synchrotronstrahlung als leistungsfähige "Lichtquelle" ihren festen Platz in der Forschungslandschaft erobert, deren Eigenschaften sich mit jeder Beschleunigergeneration deutlich verbessert haben. Zur Zeit sind weltweit über 30 Speicherringe zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung in Betrieb. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind die Energie E der umlaufenden Elektronen, der Ablenkradius R , die Stromstärke, der Strahlquerschnitt sowie die Emittanz des Elektronenstrahls. Von Bedeutung ist die Anzahl der Pakete im Ring, die Zeitstruktur, das Vakuum und die Lebenszeit einer Ringfüllung mit Elektronen. Durch Stöße von Elektronen mit der Wand oder Restgasmolekülen nimmt der Elektronenstrom kontinuierlich ab. Deshalb wird nach einer gewissen Zeit der Ring neu gefüllt, wobei es während der Füllung zu einer kurzen Unterbrechung des Synchrotronstrahls kommen kann.

Ein wichtiges Charakteristikum für die Strahlqualität einer Lichtquelle ist die Brillianz B . Sie ist ein Maß dafür, wie viele Photonen N_{photon} pro Sekunde in einen Raumwinkel $d\Omega$ emittiert werden. Wegen der Ausdehnung der Lichtquelle und einer großen Energieverteilung wird auf die Quellengröße A normiert und nur 0.1% Bandbreite bw betrachtet

$$B = \frac{N_{\text{photon}}}{t d\Omega^2 A^2 bw}. \quad (108)$$

Da es verschiedene Elektronenablenksysteme an einem Ring gibt, besitzt jede Strahlquelle ihre spezifische Brillianz. Die Elektronenstrahleigenschaften bestimmen dabei natürlich maßgeblich die Synchrotronstrahlung. Bei einem Ablenkmagneten folgt die charakteristische Wellenlänge λ_c aus dem Ablenkradius R und der Elektronenenergie E

$$\lambda_c = \frac{4\pi R}{3\gamma^3} \quad (109)$$

mit $\gamma = \frac{E}{m_0 c^2}$.²⁷¹ Neben klassischen Ablenkmagneten gibt es noch Wiggler und Undulatoren. In ihnen durchläuft der Elektronenstrahl ein periodisches Magnetfeld und die Strahlung verstärkt sich entsprechend. In Wigglern ist die Intensität proportional zur Anzahl der Ablenkungen N . Durch kohärente Überlagerung steigt die Intensität in Undulatoren quadratisch mit der Anzahl der Ablenkungen N

$$I_{\text{Wigg.}} \sim N \quad (110)$$

$$I_{\text{Undul.}} \sim N^2. \quad (111)$$

Weitere wichtige Komponenten sind die optischen Elemente, wie Spiegel und Monochromatoren, die im Vakuum installiert sind und eine hohe thermische Last aushalten müssen. Ferner gibt es noch optische Fenster, die das Vakuum von der Umgebungsluft trennen aber den Synchrotronstrahl möglichst unverändert passieren lassen.

Im UV- und niederenergetischen Röntgenbereich werden häufig Gittermonochromatoren verwendet. Um diese herzustellen, wird ein lichtempfindlicher Film auf einem planen Gittermaterial holographisch belichtet. Anschließend wird ein Teil des Films wieder abgelöst, je nach Verfahren entweder der belichtete oder der unbelichtete Teil. Dann wird das Gittermaterial (ein Kristall, Metall oder Glas) geätzt und schließlich der Rest vom Film entfernt.²⁷¹ Im Röntgenbereich werden Bragg-Reflexe an Kristallen genutzt, um monochromatische Strahlung zu erhalten.

Allen Gittermonochromatoren ist gleich, dass sie neben der primären Wellenlänge λ_0 auch noch die ganzzahligen Teiler der primären Wellenlänge λ_0 mit

$$\lambda_n = \frac{1}{n} \lambda_0 \quad (112)$$

in genau die gleiche Richtung beugen, da für diese Wellenlängen auch die Bragg-Gleichung (78 und 136) erfüllt ist. Diese höheren Harmonischen sind entweder bei den Experimenten mit zu berücksichtigen, oder sie müssen durch geeignete Methoden unterdrückt werden. Für die Röntgenstreuexperimente wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 1.238\text{nm}$ verwendet, welche der Energie von $E = 10.0\text{keV}$ entspricht.

Diese Arbeit beruht auf Messungen am BESSY II (Berlin), am HASYLAB beim DESY (Hamburg), und am CHESS der Cornell-University (N.Y., U.S.A.). Zum Vergleich sind zusätzlich noch die Daten der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF (Grenoble, Frankreich) angegeben.

3.6.2 Strahlrohre und Detektoren

Für die Röntgenstreuung wurden die Strahlrohre bzw. Beamlines BW2, D4.1 und W1.1 am HASYLAB sowie die C-line am CHESS genutzt. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen wurden am Strahlrohr PMG2 am BESSY II durchgeführt, wobei das Strahlrohr vom Max-Born-Institut für

	HASYLAB	CHESS	ESRF	BESSY II
Generation	2	2	3	3
Energie/GeV	4.5	5	6	1.7
Umfang/m	290	770	2000	240
Strom/mA	120	100	250	400
Horizontale Emittanz/nm rad	404	200	0.2	6
Lebensdauer/h	8	3	75	5
Messplätze	40	15	40	50

Tabelle 4: Synchrotronstrahlungsquellen und ihre wichtigsten technischen Daten.

nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie betrieben wird.

An den Beamlines wird monochromatische Strahlung verwendet. Dazu wird der Strahl an einem Kristall (BW2, D4.1 und C-line) gebeugt, und mit einer Blende wird die gewünschte Wellenlänge ausgewählt. Am PMG2-Strahlrohr wird statt des Kristalls ein Plangittermonochromator verwendet. Als Detektor wird an den Strahlrohren BW2, D4.1 und C ein Halbleiterdetektor verwendet, am D4.1 und W1.1 steht ein positionsempfindliches Zählrohr (PSD *position sensitive detector*) zur Verfügung. Außerdem wurde mit einer CCD-Kamera (*charge coupled device*) gemessen (C-line und BW2). Zum Nachweis der Elektronen wurde bei der Photoelektronenspektroskopie ein Channeltron verwendet.

Strahlrohr	BW2 HASYLAB	D4.1 HASYLAB	W1.1 HASYLAB	C CHESS	PMG2 BESSY
Quelle	Wiggl.	Ablenkm.	Wiggl.	Ablenkm.	Undulator
Monochromator	Si111	Si111	Si111	Si111	Gitter
Entfernung/m	38	22	46	14.5	34
Spiegel	Si111	Si111	Si111	Si111	toroidal
Fokus	parallel	nein	parallel	nein	fokussiert
Strahlgröße					
vertikal/mm	0.5	1.2	6	0.5	0.5
horizontal/mm	4	4.6	75	1.67	0.5
<u>Brilliance</u> $10^9 \text{Ph./mm}^2 0.1\% \text{BW}$	50.000	1	5000	20	14.000
Detektor	Szintill. CCD	Szintill. PSD	Szintill. PSD	CCD	Elektronen
Optischer Aufbau	stabil	Vibrationen	-	sehr stabil	sehr stabil
Laser-Probe/m	5	1	-	1	1

Tabelle 5: Eigenschaften der verwendeten Synchrotronstrahlungsmessplätze

Neben den hier verwendeten Halbleiterdetektoren, PSDs und CCD-Kameras sind im Röntgenbereich noch Szintillationszähler und Filmplatten gebräuchlich sowie deren zahlreiche Abwandlungen (Proportionalzähler, Geiger-Müller-Zähler, Ionisationskammern, Multiwire-Kammern, Röntgen-TV-Kameras,...).

Der Halbleiterdetektor besteht aus einer in Sperrichtung betriebenen Diode. Durch den Photoeffekt wird die Energie des Röntgenquants auf ein Elektron übertragen. Dies erzeugt Elektronen-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des einfallenden Röntgenquants ist. Der so entstehende Ladungsimpuls wird über einen Vorverstärker der Auswertelektronik zugeführt. Mit einem Halbleiterdetektor lässt sich ein schneller Detektor herstellen, der einzelne Röntgenquanten auflösen und ihre

Energie bestimmen kann. Ein einzelner Halbleiterdetektor zeichnet sich durch seine große Empfindlichkeit und kurze Totzeit aus. Er besitzt jedoch keine Ortsauflösung.

Die CCD-Kamera kann man als parallelen Punktdetektor betrachten. Gleichzeitig werden an z. B. 1024x1024 Orten auftreffende Röntgenquanten in Ladung umgewandelt, und anschließend werden diese 1024x1024 Ladungspakete seriell ausgelesen. Die gesammelten Daten werden für die Weiterverarbeitung in den Computer übertragen. Während dieser Auslesezeit (6s bis 10s) werden keine weiteren Messsignale mehr aufgenommen. Eine CCD-Kamera hat den Vorteil, dass über einen räumlich ausgedehnten Bereich gleichzeitig gemessen werden kann. Durch die Miniaturisierung sinkt jedoch die Einzelempfindlichkeit im Vergleich zu einem einzelnen Halbleiterdetektor, und außerdem wird für das Auslesen der Kamera auch eine gewisse Zeit benötigt. Für eine korrekte Auswertung sind unterschiedliche Empfindlichkeiten für jedes einzelne Pixel zu berücksichtigen. Durch die Aufnahme von Dunkelbildern ist es möglich, sowohl die Dynamik eines jeden Pixels als auch einen konstanten Untergrund zu bestimmen.

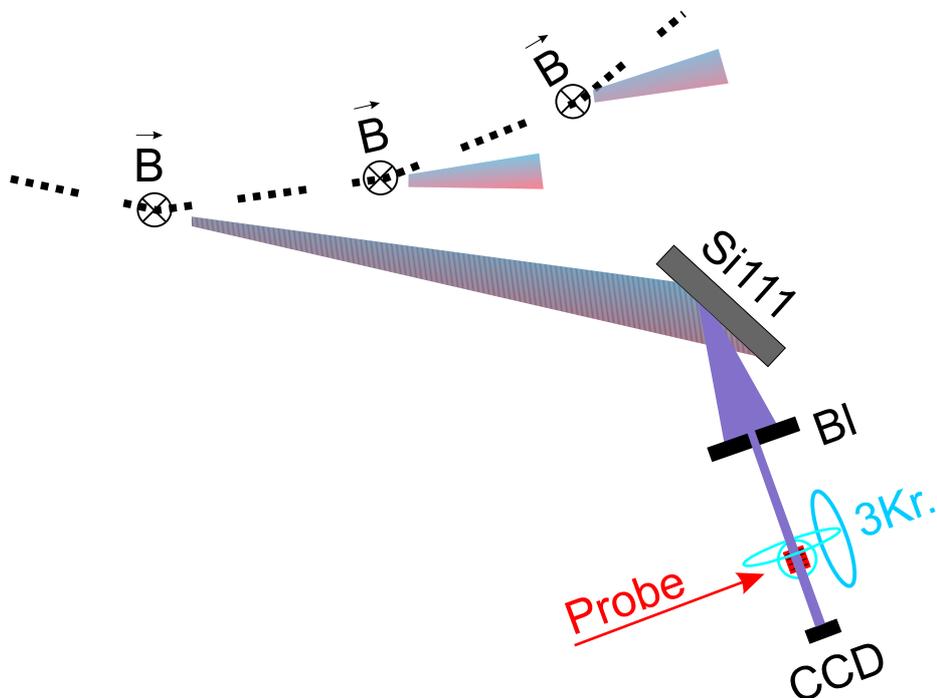


Abbildung 26: Typischer Aufbau eines Röntgenstreuexperimentes mit Synchrotronstrahlung. Der Synchrotronstrahl wird an einem Ablenkmagneten, Wiggler oder Undulator durch Ablenkung der Elektronen ($\dots \dots$) in einem Magnetfeld \vec{B} erzeugt. Anschließend wird er an einem Kristall (Si111) oder Gittermonochromator gebeugt und die gewünschte Wellenlänge wird selektiert. Weitere Spiegel können den Röntgenstrahl auf die Probe lenken oder fokussieren. Die Strahlgröße kann durch einen oder mehrere Schlitzelemente (Bl) in der Größe variiert werden. Die Probe und der Detektor (CCD) lassen sich mit einem Diffraktometer bewegen. Hier ist ein 3-Kreis-Diffraktometer (3 Kr.) angedeutet, bei dem um 3 verschiedene Achsen gedreht werden kann.

Im PSD wird durch ein Röntgenquant ein Gas ionisiert, und der abfließende Strom wird als Zählimpuls weiterverarbeitet. Durch eine Spannungsteilerschaltung kann die Position des einfallenden Röntgenquants bestimmt werden. Mit dem PSD lässt sich für eine Raumdimension die Intensität

orts aufgelöst messen. Er besitzt eine vergleichbare Empfindlichkeit wie eine CCD-Kamera, hat jedoch eine kleine Totzeit, die durch die Wiederaufladung des Zählrohres vorgegeben wird. Während der Totzeit weist der Detektor keine Röntgenquanten nach.

Zur Verbesserung der Winkelaufösung kann zwischen Probe und Detektor ein Analysatorkristall gestellt werden. In diesem Fall ist die Bragg-Bedingung nur für eine Richtung erfüllt und sämtliche orts aufgelösten Detektoren verlieren ihren Vorteil. So wurden für hochauflösende Beugungsexperimente mit Analysatorkristall immer Halbleiterdetektoren verwendet.

Für die in-situ Röntgenstreuungsexperimente hat sich die CCD-Kamera als optimaler Detektor herausgestellt. Mehrere Beugungsordnungen konnten so gleichzeitig gemessen werden, ohne dass ein Detektor oder die Probe bewegt werden musste. Für detailliertere Beugungsmessungen wurden die besten Ergebnisse mit Analysatorkristall und Punktdetektor erreicht.

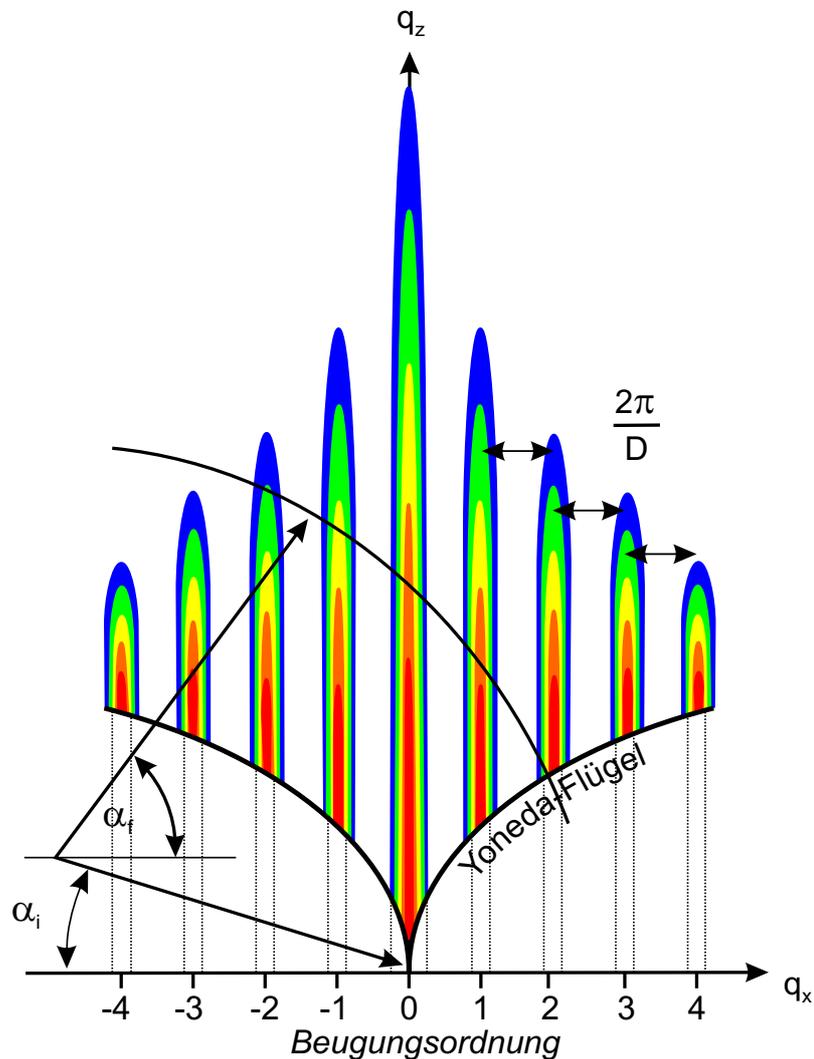


Abbildung 27: Für die Streuung am Oberflächengitter werden in der q_x - q_z -Ebene äquidistante Maxima in q_x -Richtung erwartet. Die gebogene Kurve entspricht einer PSD-Aufnahme, mit Maxima in der Intensität für jede Beugungsordnung. Die Yoneda-Flügel bilden die Grenze zur Totalreflexion.

Bei den Experimenten mit Synchrotronstrahlung wird der Elektronenstrom vom Speicherring

ebenfalls mit aufgezeichnet. Damit lassen sich Änderungen des Elektronenstroms und des daraus resultierenden Synchrotronstrahls aus den gewonnenen Messdaten herausrechnen. Noch günstiger ist es, wenn die Intensität des primären Röntgenstrahls während der Messung aufgezeichnet werden kann. Dies ist entweder mit einem durchlässigen Gasetektor oder durch die Streuung an einer dünnen Folie möglich. Damit können weitere Abweichungen, die durch Änderungen an der Elektronenstrahlage, veränderte Blendenöffnungen oder sonstige Schwankungen im Strahlrohr verursacht wurden, bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Mit den Detektoren wird die Streuintensität für verschiedene Geometrien der einfallenden und gestreuten Röntgenstrahlen gemessen. Die Streuintensität wird im Ortsraum oder Impulsraum dargestellt. Eine typische Intensitätsverteilung, wie sie durch Streuung an einem Gitter entsteht, ist für den Impulsraum in Abbildung 27 skizziert. Maximale Intensität ergibt sich für die spekulare Streuung, die in z-Richtung mit der Schichtdicke oszilliert. Parallel dazu ergeben sich die Nebenmaxima vom Gitter mit äquidistanten Abständen von

$$\Delta q_x = \frac{2\pi}{D}. \quad (113)$$

Eine Streukurve mit konstantem q_z ist eine q_x -Streukurve und wird als Transversalscan bezeichnet. Wird bei konstantem q_x eine q_z -Streukurve aufgenommen, so erscheinen die Kiessig-Oszillationen.

Ist der Einfallswinkel α_i oder Ausfallswinkel α_f kleiner als der Kritische Winkel α_c , so tritt Totalreflexion auf. Die Grenzlinie mit besonders großer Intensität wird vom “Yonedaflügel” markiert, während die Nebenmaxima, die unterhalb des “Yonedaflügels” liegen, in einem Streuexperiment nicht zugänglich sind.

Wird in einem Experiment mit einem PSD (*position sensitiv detector*) gemessen, so wird für einen Einfallswinkel α_i gleichzeitig ein ganzer Bereich für den Ausfallswinkel detektiert $\alpha_{f \min} < \alpha_f < \alpha_{f \max}$. Diese Streukurve ist im Impulsraum gebogen. Eine typische PSD-Intensitätskurve von einem Oberflächengitter ist in Abbildung 27 skizziert. Um Informationen über eine große Fläche im reziproken Raum zu erhalten, müssen mehrere solcher Streukurven aufgenommen werden. Reine q_x - und q_z -Streukurven können aus mehreren PSD-Messungen extrahiert werden.

Ein mit einer CCD-Kamera aufgenommenes Streubild liefert auch nur eine Linie in der q_x - q_z -Ebene, analog zur PSD Streukurve, da der Einfallswinkel konstant bleibt. Die zweite Dimension des CCD-Bildes würde senkrecht zur PSD-Streukurve zeigen und in Abbildung 27 senkrecht aus der Papierebene weisen.

3.7 Hochauflösende Röntgenstreuexperimente

Damit bei der spekularen Streuung der Einfallswinkel α_i und der Ausfallswinkel α_f immer gleich groß sind, müssen beide Winkel synchron geändert werden. Der Synchrotronstrahl kann für gewöhnlich in der Lage nicht verändert werden. Statt dessen wird die Probe um den Winkel $\Theta = \alpha_i$ gedreht. Der Detektor wird gleichzeitig auf den Winkel $2\Theta = \alpha_i + \alpha_f$ eingestellt. Wegen dieser Bewegungen ist es nicht möglich, in-situ spekulare Streukurven zu messen. Die Gitter wurden deshalb für diese Untersuchungen im Labor hergestellt. Die hier gezeigten spekularen Streukurven wurden mit einem Analysatorkristall gemessen. Dadurch konnte die Winkelauflösung erhöht werden, und die Streukurven nahmen deutlich an Schärfe zu.

Aus der spekularen Streuung und den q_z -Kurven bei $q_x \neq 0$ erhalten wir die Elektronendichte und die Schichtdicken der an der Streuung beteiligten Gitter. Der Messbereich für Impulsüberträge bzw. Schichtdicken ist in der Praxis begrenzt, wobei sich die obere Messgrenze aus der Genauigkeit des Diffraktometers ergibt. Bei einer Winkelauflösung von etwa $\Delta\alpha = 0.002^\circ$ und einem mittleren Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.5^\circ$ folgt daraus ein Impulsübertrag von mindestens $\Delta q_z = 0.003 \text{ nm}^{-1}$

bzw. eine größte Schichtdicke von $d_{\max} = 2\mu\text{m}$. Die untere Messgrenze ergibt sich aus dem Verhältnis von Messsignal zu Untergrund. Auf Grund der geringen Elektronenzahl in der Probe ist das Röntgenstreusignal schon bei kleinen Winkeln recht schwach. Die Streuintensität fällt nach den Fresnelschen Gleichungen mit $I \sim \frac{1}{q_z^4}$ bei zunehmendem Einfallswinkel. Bis zu einem Einfallswinkel von $\alpha_i = 2^\circ$ lässt sich noch in einer vertretbaren Messzeit messen, woraus eine minimale Schichtdicke von $d_{\min} = 2\text{nm}$ folgt.

Betrachtet man die Tiefenabhängigkeit der Elektronendichte $\rho(z)$ bei einer Probe mit einem reinen Oberflächengitter der Höhe h , so lassen sich vier Bereiche unterscheiden:

- Oberhalb des Oberflächengitters ist nur Luft $\rho(z) = \rho_{\text{Luft}}$, $z < -h/2$.
- Im Oberflächengitter steigt die Elektronendichte kontinuierlich, bis sie den Wert des Polymers erreicht hat $\rho_{\text{Luft}} < \rho(z) < \rho_{\text{Polymer}}$, $-h/2 < z < h/2$.
- Unterhalb des Oberflächengitters ist die Elektronendichte in erster Näherung wieder konstant bis das Substrat erreicht wird $\rho(z) = \rho_{\text{Polymer}}$, $h/2 < z < d$.
- Im Substrat ist die Elektronendichte konstant $\rho(z) = \rho_{\text{Substrat}}$, $z > d$.

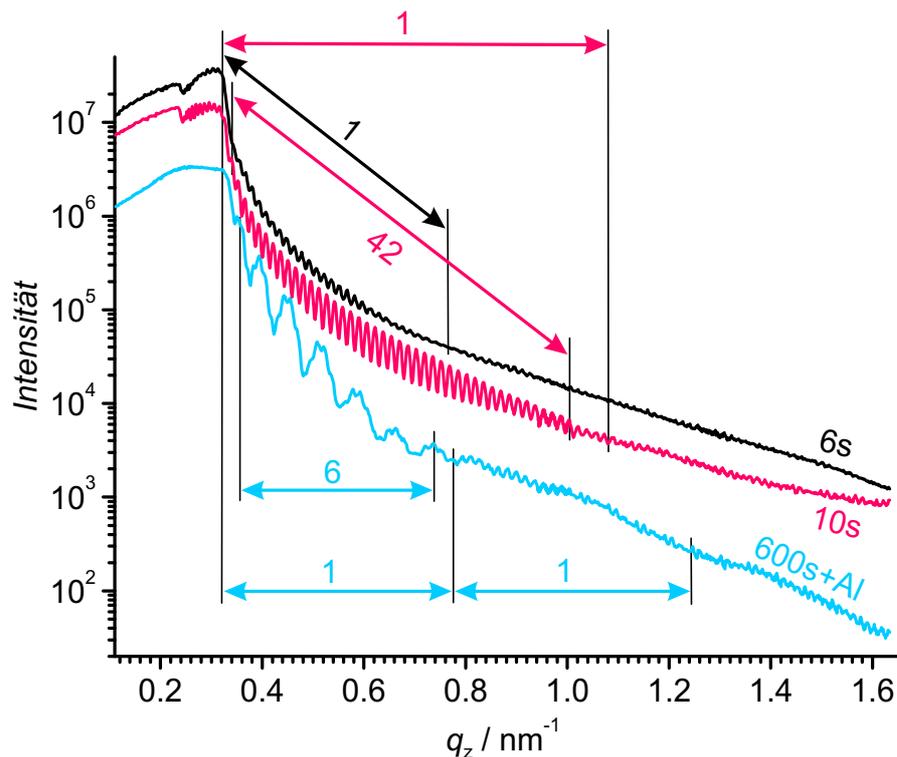


Abbildung 28: Im q_z -Scan treten unterschiedliche Schichtdickenoszillationen auf. Die Periodenlängen sind mit Pfeilen gekennzeichnet, und falls sie über mehrere Perioden gehen, ist die Periodenzahl vermerkt. Die kleinste Periode ist bei allen drei Messungen die gleiche und entspricht der Filmdicke $d_{\text{Film}} = 360\text{nm}$. Das Oberflächengitter zeigt sich als Schwebung mit großer Periode. Eine zusätzliche Oszillation ist in der untersten Messung durch die Aluminiumdeckschicht zu erkennen. Die Berechnung der Schichtdicke ist in Tabelle 6 dargestellt.

Für die Schichtdickenoszillation bilden die Grenzen den Ursprung der Streuung. Somit ergeben sich Kiessig-Oszillationen für das Oberflächengitter der Höhe h und die Gesamtfilmstärke d . Wegen der großen Dicke des Substrates ($d_{\text{Substrat}} = 1\text{mm}$) ist für dieses keine Oszillation auflösbar. Prinzipiell lässt sich aus den q_z -Streukurven auch die Rauigkeit der Schichten bestimmen. Dies liegt aber nicht im Blickpunkt dieser Arbeit und wird hier nicht näher betrachtet.

In der Abbildung 28 sind die Streukurven von drei verschiedenen Oberflächengittern zu sehen. Die Gitter wurden in 6 Sekunden, 10 Sekunden und 600 Sekunden geschrieben. Alle Proben bestehen aus einem Polymerfilm, der auf einen Glasträger aufgeschleudert wurde. Für die letzte Probe wurde vor dem Gitterschreiben noch eine zusätzliche Aluminiumschicht auf den Polymerfilm aufgedampft. Das Polymer musste während des Schreibens gleichzeitig die Aluminiumschicht verformen, um ein Gitter auszubilden.

Die in der Abbildung 28 gekennzeichneten Perioden und dazugehörigen Impulsüberträge wurden in Tabelle 6 ausgewertet. Die Schichtdickenoszillation der Gesamtfilmstärke besitzt die kürzeste Periodenlänge und ist in allen drei Kurven zu erkennen. Die Oszillation des Oberflächengitters überlagert die Filmdickenoszillation und führt zu einer Schwebung. In den oberen beiden Streukurven zeigt sich oberhalb des kritischen Winkels jeweils nur ein Bauch, während in der untersten Kurve zwei vollständige Oszillationen ausgebildet sind. Für sie wurde jeweils der Abstand zwischen den Minima eingezeichnet. Die Aluminiumschicht führt in der untersten Streukurve zu einer zusätzlich Oszillation mit 6 Maxima. Wegen der größeren Elektronendichte von Aluminium gegenüber dem Polymer ($Z_{\text{Al}} = 13$ gegenüber $Z_{\text{C}} = 6$) besitzt die Oszillation der Aluminiumdeckschicht eine große Amplitude. Nach 600s Schreiben wurde nur eine Gitterhöhe von $h = 14\text{nm}$ erreicht. Das ist ein deutlicher Beweis, dass sich ein Oberflächengitter mit Deckschicht wesentlich langsamer ausbildet als ohne Deckschicht.

Probe	$q_z \text{ Anfang}/\text{nm}^{-1}$	$q_z \text{ Ende}/\text{nm}^{-1}$	$\Delta q_z/\text{nm}^{-1}$	m	d/nm	Schicht
6s	0.317	0.761	0.444	1	14	Gitter
10s	0.317	1.100	0.783	1	8	Gitter
10s	0.339	0.317	0.731	42	360	Film
600s	0.317	1.242	0.925	2	14	Gitter
600s	0.351	0.737	0.386	6	98	Al

Tabelle 6: Die q -Werte für die einzelnen Oszillationen der Abbildung sowie die daraus berechneten Schichtdicken.

Überraschend ist die kleine Periode der Schichtdickenoszillation des in 6s geschriebenen Gitters. Sie korrespondiert mit einer 14nm dicken Schicht. Die Streuamplitude ist klein, was auf einen schwachen Elektronendichteunterschied hinweist. Eine Messung mit dem AFM zeigt eine Gitterhöhe von 4-6nm. Die Differenz der Höhe aus beiden Messungen lässt sich auf zwei Arten erklären:

Erstens wird das Oberflächengitter lokal erzeugt, und es gibt gerade am Anfang der Gitterbildung große statistische Schwankungen. Diese lassen sich gut in den ortsaufgelösten Oberflächenbildern erkennen, die mit dem AFM aufgenommen wurden (siehe Kapitel 3.5). Dort zeigen sich lokal Spitzen, die eine Höhe von 4-6nm aufweisen.

Zweitens relaxiert das Gitter nach dem Ausschalten des Lasers. Aus in-situ Messungen mit Lichtstreuung ist bekannt, dass die Streuintensität und mit ihr die Gitterhöhe wieder sinkt, wenn der Schreibblaser ausgeschaltet wird (siehe Kapitel 3.8 und 3.10). D. h. die hier untersuchten Proben hatten kurzzeitig eine größere Höhe. Eine sich im Maximum gebildete größere Dichte kann zumindest teilweise erhalten bleiben und in das weniger dichte Volumenmaterial sinken. Somit ist unterhalb vom

Oberflächengitter noch ein Dichtegitter vorhanden, das mit einer Schicht der Dicke 4-6nm interpretiert werden kann. Zum Nachweis des Dichtegitters folgen noch weitere Experimente und Simulationen.

Sowohl die statistisch auftretenden Spitzen als auch das Dichtegitter haben nur einen schwachen Elektronendichtekontrast relativ zur Nachbarschicht. Das erklärt die kleine Streuamplitude. Insgesamt lässt sich so die mit der Röntgenstreuung gemessene Schichtdicke von 14nm verstehen.

In Abbildung 29 ist der Bereich der Totalreflexion für die drei Gitter gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die reflektierte Intensität oberhalb des kritischen Winkels für Aluminium $\alpha_{c,Al}$, pDR1M $\alpha_{c,pDR1M}$ und Glas $\alpha_{c,Glas}$ deutlich abnimmt.

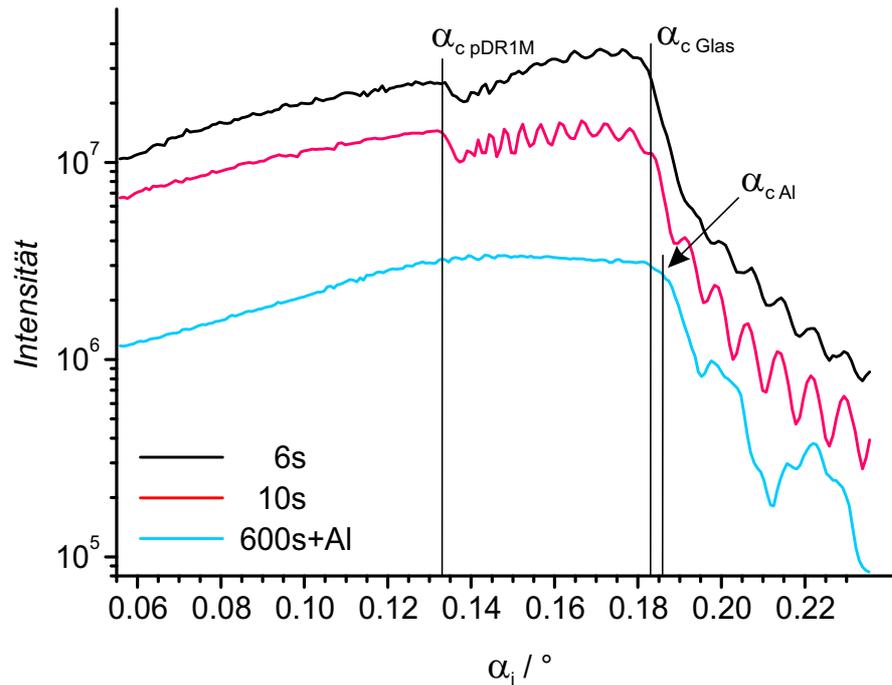


Abbildung 29: Für Einfallswinkel, die größer sind als der kritische Winkel, kann der Röntgenstrahl in die Probe eindringen, und die reflektierte Intensität sinkt rapide mit $I \sim \alpha_i^{-4}$. Hier zeigen sich drei verschiedene kritische Winkel für Aluminium, Glas und das Polymer pDR1M.

Bei der Probe mit der Aluminium-Deckschicht befindet sich das Polymer zwischen zwei Materialien mit höherem Brechungsindex. Damit ist die Bedingung für einen Wellenleiter gegeben. Für Einfallswinkel, die zwischen den kritischen Winkeln für pDR1M und Glas liegen $\alpha_{c,pDR1M} < \alpha_i < \alpha_{c,Glas}$, kann eine evaneszente Welle in das Polymer einkoppeln. Die Welle kann das Polymer aber nicht mehr in Reflexionsrichtung verlassen, sondern wird in der Polymerschicht weitergeleitet. Somit kann in diesem Bereich für den Einfallswinkel keine Struktur durch Interferenzeffekte in der Filmschicht beobachtet werden, und die Reflexionskurve bleibt strukturlos, wie es in der Abbildung 29 zu erkennen ist.

Weitere Informationen lassen sich gewinnen, wenn man nicht nur die spekulare Streuung untersucht, sondern auch am Ort der Nebenmaxima des Gitters und zwischen den Maxima der Braggstreuung q_z -Streu曲ven untersucht. Interessant sind Veränderungen der Schichtdicke, die durch das Schreiben eines Gitters auftreten. Dabei muss dieselbe Probe an derselben Stelle untersucht werden. Vorzugsweise wird das Gitter in-situ am Synchrotronstrahlungsmessplatz geschrieben, so dass Fehler

durch eine Dejustage, Alterungseffekte oder anderweitige Änderungen vermieden werden.

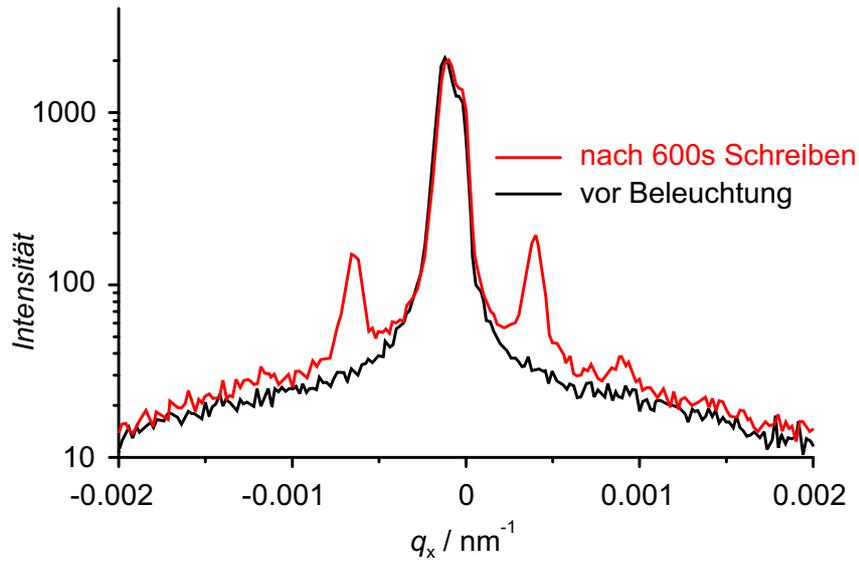


Abbildung 30: Transversalscan von einer Probe ohne Gitter und einer Probe mit Gitter. An der Stelle des spekularen Maximums sowie im benachbarten Minimum wurden q_z -Streukurven aufgenommen (siehe Abbildung 31).

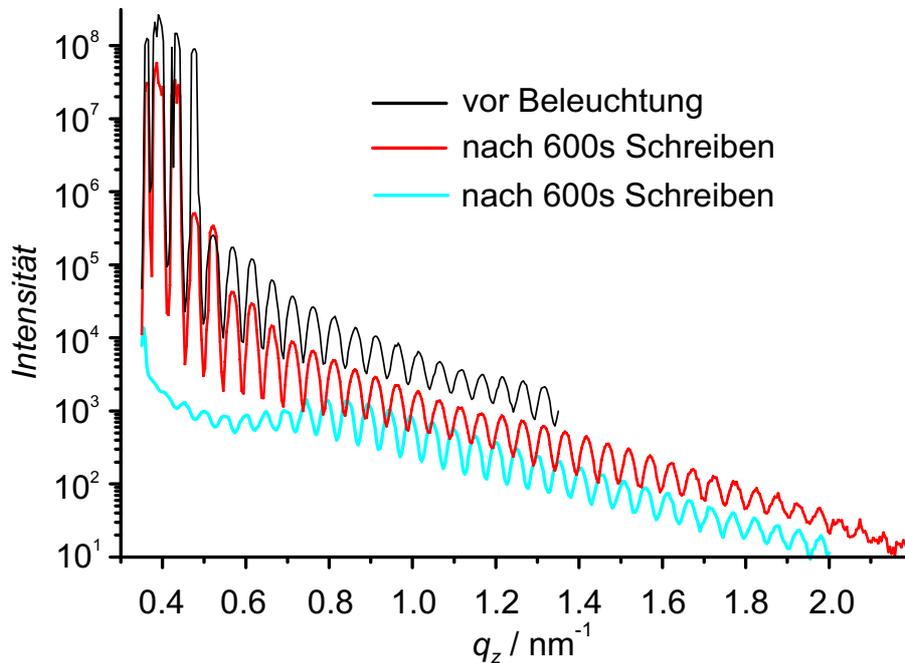


Abbildung 31: Die oberen beiden q_z -Streukurven sind am spekularen Maximum ($q_x = 0$) vor und nach dem Schreiben eines Oberflächengitters aufgenommen worden. Die Oszillationen resultieren aus der Gesamtfilmdicke, die sich auch nach 10 Minuten Schreiben des Gitters nicht geändert hat. Die unterste q_z -Streukurve wurde im q_x -Minimum zwischen spekularem Maximum und erstem Nebenmaximum aufgenommen ($q_x \approx -1.2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$) und zeigt eine Oszillation mit kleinerem Abstand als die beiden oberen Streukurven.

Zuerst wurde an einer ebenen Probe ohne Gitter eine spekulare Streukurve aufgenommen sowie ein Transversalscan, bei dem der Impuls in z-Richtung konstant bleibt $\Delta q_z = 0$ (Abbildung 30). Nachdem für 600 Sekunden ein Gitter geschrieben wurde, zeigen sich im Transversalscan deutlich die Nebenmaxima der ± 1 . Ordnung und schwächer auch die der ± 2 . Ordnung. Der Abstand der Maxima voneinander ist konstant $\Delta q_x = \frac{2\pi}{D_{\text{eff}}}$, wie dies von den Gleichungen 113 und 114 beschrieben wird. Die ersten Minima liegen zwischen dem spekularen Maximum $q_x = 0$ und den 1. Nebenmaxima $\Delta q_x = \pm \frac{2\pi}{D_{\text{eff}}}$ bei $q_x = \pm \frac{1}{2} \frac{2\pi}{D_{\text{eff}}}$. Die diffuse Streuung und die Halbwertsbreite des spekularen Maximums sind mit und ohne Gitter gleich.

Die Reflektivität am Ort des spekularen Maximums ($q_x = 0$) einer flachen Probe und nach dem Schreiben des Gitters sind in Abbildung 31 zu erkennen. Außerdem wurde für die Probe mit dem Gitter am ersten Minimum ($q_x = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{D_{\text{eff}}}$) eine q_z -Streukurve aufgenommen.

Die Streukurven der Probe mit Gitter zeigen wieder eine deutliche Schwebung durch die Überlagerung der Gesamtfilmdickenoszillation mit der Oszillation des Oberflächengitters. Die unterste Streukurve in Abbildung 31 zeigt bei einem Impuls von $q_z \approx 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ein ausgeprägtes Minimum.

Die am spekularen Maximum aufgenommenen q_z -Kurven zeigen für eine ebene Probe und ein kleines Oberflächengitter keinen Unterschied für die Gesamtschichtdicke. Demgegenüber zeigt die im Minimum bei $q_x \approx -1.2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ aufgenommene q_z -Kurven eine etwas kleinere Schichtdickenoszillation für die Probe mit Gitter.

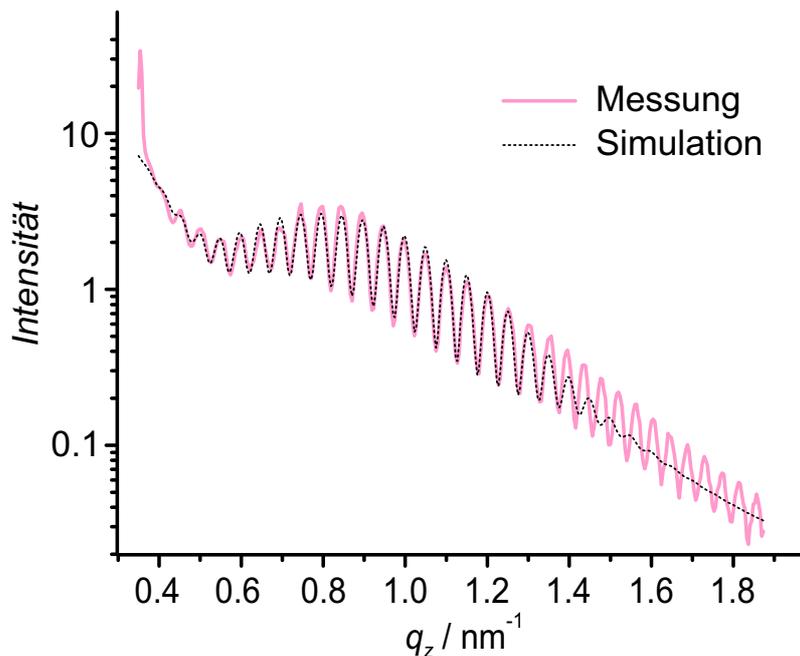


Abbildung 32: Simulation der Schichtdickenoszillationen, die im Minimum zwischen spekularem Maximum und 1. Nebenmaximum aufgenommen wurde. Die Gesamtfilmdicke beträgt $D_{\text{Film}} = 118 \pm 1 \text{ nm}$ und das Oberflächengitter $D_{\text{SRG}} = 1.0 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Die Oszillationen der verschiedenen Schichtdicken lässt sich simulieren, wobei die Computerberechnung in Abbildung 32 eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messkurve zeigt. Für den Gesamtfilm ergibt sich eine Dicke von $D_{\text{Film}} = 118 \pm 1 \text{ nm}$, und die Schichtdicke des Oberflächengitters beträgt $D_{\text{SRG}} = 1.0 \pm 0.1 \text{ nm}$. Die geringen Fehler zeigen die große Genauigkeit, mit der die Schichtdicken durch Röntgenstreuung bestimmt werden können. Die kleine Gitterhöhe erklärt sich durch die

nur sehr schwache Leistungsdichte, die beim Schreiben des Oberflächengitters verwendet wurde. Sie lag bei $P_{\text{Ar-Laser}} \approx 5 \text{ mW/cm}^2$.

In dieser Arbeit wurden überwiegend Liniengitter untersucht, die in der x-Richtung periodisch sind. In y-Richtung gibt es keine Änderungen der Elektronendichte, weshalb in dieser Richtung keine Streukurven aufgenommen wurden. Durch die Aufnahme von q_x -Streukurven lassen sich Informationen über die laterale Struktur der Probe gewinnen. Auf Grund der kleinen Wellenlänge der Röntgenstrahlung lassen sich nach der Gittergleichung 34 viele Beugungsordnungen mit Synchrotronstrahlung nachweisen.

Je kleiner der q_z -Wert ist, für die eine q_x -Streukurve aufgenommen wird, um so kleiner wird auch der q_x -Abstand zwischen den beiden Yoneda-Flügeln. Damit verringert sich auch die maximale Anzahl der sichtbaren Nebenmaxima, wie dies in der Grafik 27 gezeigt ist. Jedoch sind kleine Einfallswinkel wegen der rapiden Intensitätsabnahme mit zunehmendem Impulsübertrag q_z notwendig. Für die Oberflächengitter ergibt sich eine optimale Sichtbarkeit im Röntgenbereich für Streuwinkel mit $\alpha_{i,f} < 2^\circ$.

Rotiert man die Probe um ihre Oberflächennormale \vec{n} , so ergibt sich in coplanarer Geometrie eine vergrößerte effektive Gitterperiode D_{eff} . Damit lässt sich die Anzahl der auflösbaren Nebenmaxima, bei gleichem q_x -Intervall, entsprechend erhöhen.

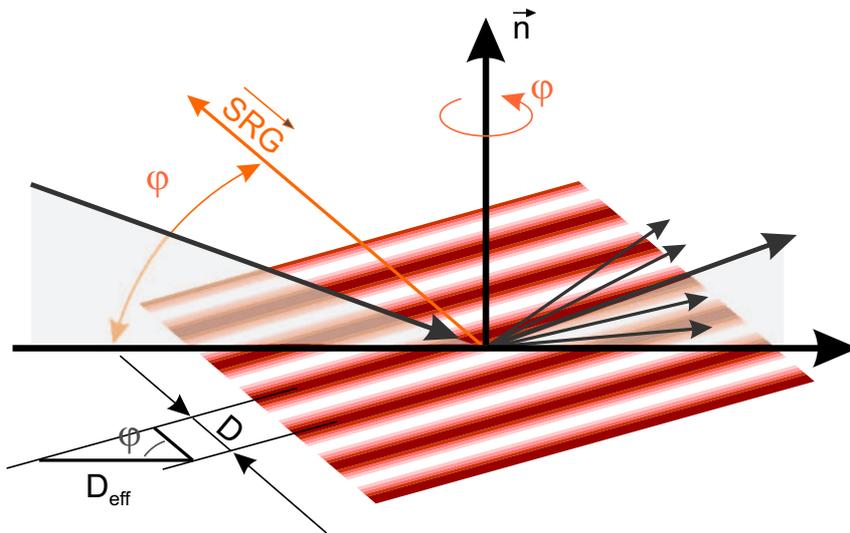


Abbildung 33: Bei der Drehung eines Gitters um die Oberflächennormale \vec{n} vergrößert sich die effektive Gitterperiode der Streuung.

Für eindimensionale Gitter ist die Streugeometrie in Abbildung 33 dargestellt. Der gestreute Röntgenstrahl bleibt in der Einfallsebene, die durch den einfallenden Strahl und die Oberflächennormale \vec{n} aufgespannt wird. Der Drehwinkel φ wird zwischen dem Gittervektor und der Projektion des einfallenden Strahls auf die Oberfläche gemessen, und bei Rotation des Gitters ändert sich die effektive Periode D_{eff} . Sie berechnet sich dann aus der Periode des Gitters D zu

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{|\cos \varphi|}. \quad (114)$$

Somit ist die effektive Gitterperiode größer oder gleich der realen Periode des Gitters $D_{\text{eff}} \geq D$. Der Abstand benachbarter Nebenmaxima im reziproken Raum wird immer kleiner $\Delta q_x = 2\pi/D_{\text{eff}}$, so dass die Nebenmaxima bei zunehmendem Drehwinkel φ auf das spekulare Maximum zuwandern

(gilt natürlich nur für $-90^\circ < \varphi < 90^\circ$). In der Folge von CCD-Aufnahmen in Abbildung 34 ist dieser Effekt gut zu erkennen.

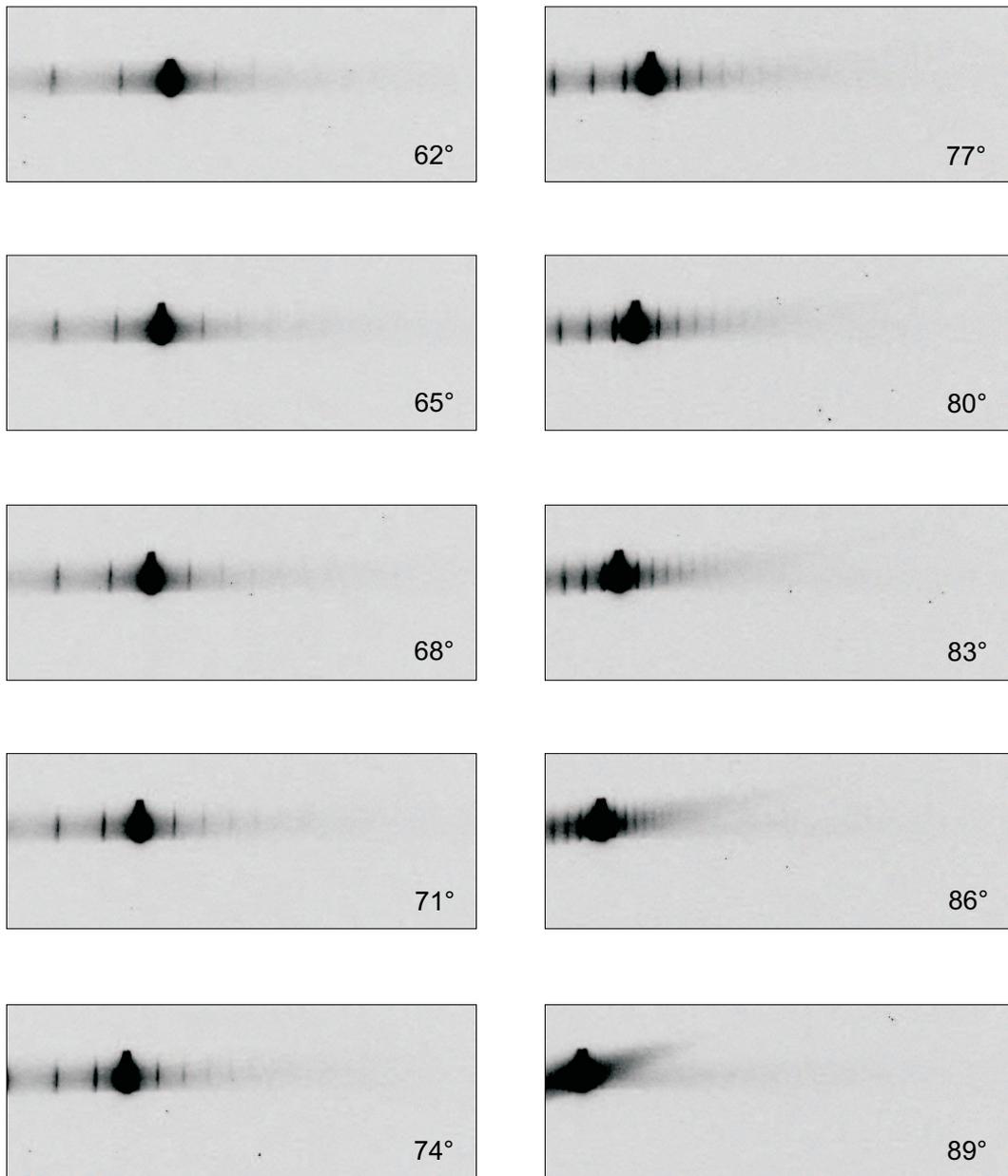


Abbildung 34: Durch Rotation der Probe um ihre Normale ändert sich die effektive Gitterperiode. Rechts unten ist für jedes Bild der Drehwinkel φ angegeben. Bei Vergrößerung der Gitterkonstante rücken die Nebenmaxima dichter zusammen.

Gleichzeitig ändert sich auch die Intensität der Nebenmaxima. Für die Aufnahme von q_x -Streukurven müssen gleichzeitig Einfallswinkel und Ausfallswinkel geändert werden, wobei q_z konstant bleibt (siehe Gleichung 41 und 43). Darum ändern sich für die verschiedenen Ordnungen die Werte der Fresnelschen Transmissionsfunktion (Gleichung 74).

Bei geeigneter Wahl des Drehwinkels φ lassen sich somit mehrere Nebenmaxima gleichzeitig mit einer CCD-Aufnahme detektieren. Fällt der Röntgenstrahl parallel zu den Stegen und Tälern des

Gitters, so ist $\varphi = 90^\circ$ und die effektive Gitterperiode wird theoretisch unendlich groß. Wegen der begrenzten Auflösung laufen die Maxima in der Praxis vorher ineinander zusammen und sind ab einem gewissen Winkel (in Abbildung 34 bei $\varphi \gtrsim 88^\circ$) nicht mehr zu trennen. Je nach Detektorauflösung, Gitterkonstante und Röntgenfluss muss der Drehwinkel φ angepasst werden.

Wird das Röntgenstreusignal mit einem PSD oder einer CCD-Kamera aufgezeichnet, so variiert der Ausfallswinkel über einen Bereich $\alpha_{f, \min} < \alpha_f < \alpha_{f, \max}$, während der Einfallswinkel α_i konstant ist. Man erhält darum in der $q_x - q_z$ -Ebene eine gekrümmt verlaufende Streukurve im reziproken Raum, wie sie in Abbildung 27 dargestellt ist.

In Abbildung 35 sind die Detektor-Streukurven für vier verschiedene effektive Gitterkonstanten von $8000\text{nm} \leq D_{\text{eff}} \leq 25000\text{nm}$ gezeigt. Eine maximale Empfindlichkeit ist hier bei einer effektive Gitterkonstante von $D_{\text{eff}} = 12000\text{nm}$ gegeben.

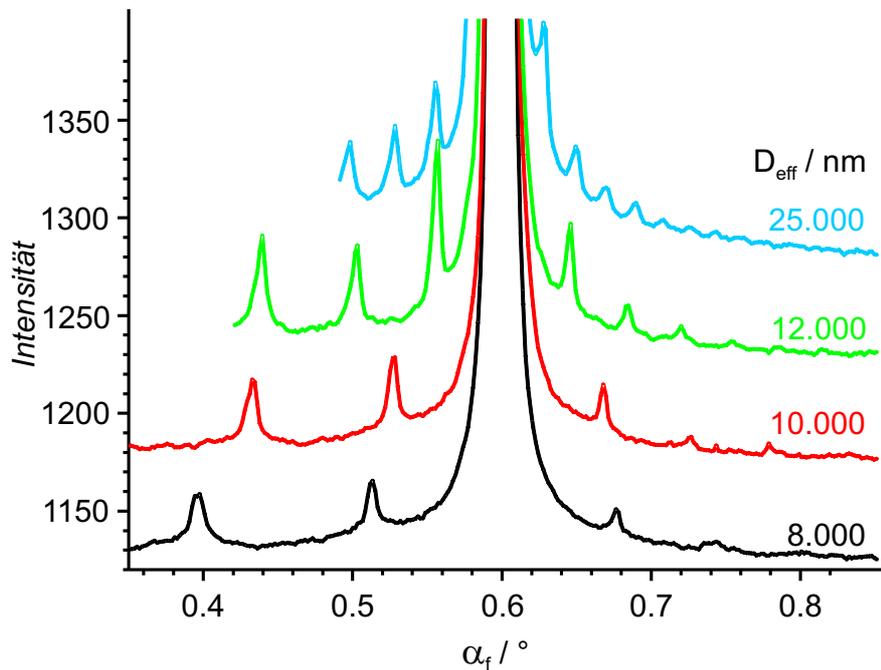


Abbildung 35: Streukurven für verschiedene effektive Gitterperioden, die durch Drehen des Gitters um ihre Oberflächennormale erzeugt wurden. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Kurven vertikal versetzt.

Die Abbildung 36 zeigt zwischen den Yoneda-Maxima die $\pm 1.$ und $\pm 2.$ Nebenmaxima von drei Oberflächengittern die 6s, 10s und 600s geschrieben wurden. Die effektive Gitterperiode ist für alle drei Proben gleich, so dass die Nebenmaxima an derselben q_x -Position erscheinen. Ferner ist zu erkennen, dass die Intensität in den Nebenmaxima bei Gittern mit größerer Gitterhöhe h_{max} sinkt. Besonders bemerkenswert ist die große Intensität der $\pm 2.$ Nebenmaxima nach 6s Schreiben. Wegen der besonderen Position auf dem Yoneda-Maximum kommt es zu einer dynamischen Kopplung, und die Streuamplitude ist besonders groß. Mit sinkender Intensität der Gitterpeaks auf dem Yoneda-Maximum sinkt auch die diffuse Streuung, so dass die Intensität in den Minima zwischen spekularem Maximum und Yoneda-Flügel mit zunehmender Schreibzeit sinkt.

Für die statischen Röntgenstreueuntersuchungen kann zusammengefasst werden, dass detaillierte Informationen im reziproken Raum gewonnen werden können. Die Elektronendichteverteilung, der Schichtaufbau und die Gitterperiode eines bereits fertigen Oberflächengitters lässt sich mit großer

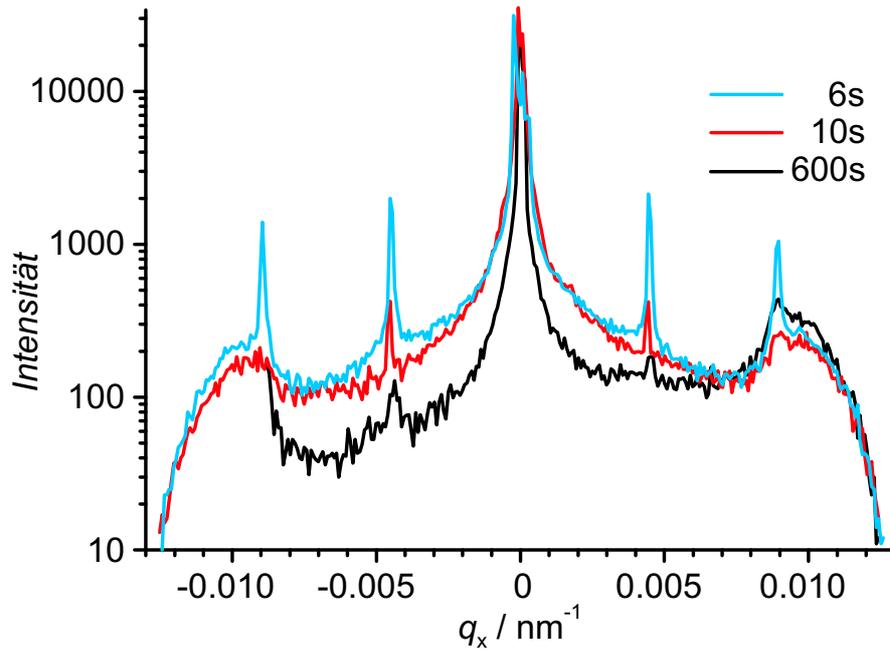


Abbildung 36: q_x -Streukurve für verschieden lang geschriebene Kurven. Die deutlichsten Streusignale ergeben sich für das am kürzesten geschriebene Gitter von 6s. Die Intensität in den Nebenmaxima sinkt mit zunehmender Schreibzeit.

Präzision messen. In der $q_x - q_z$ -Ebene zeigen sich neben dem spekularen Maximum äquidistant die Nebenmaxima, wie dies in Abbildung 36 zu erkennen ist. Zusätzlich gibt es Oszillationen in z-Richtung. Zwar lassen sich deutliche Unterschiede in den verschiedenen Stadien der Gitterbildung feststellen, um jedoch Aussagen über den Verlauf der Gitterbildung machen zu können sind Streuuntersuchungen während der Gitterbildung notwendig.

3.8 In-situ Röntgenstreuung bei der Gitterbildung

Die Entstehung eines Oberflächengitters aus einem ursprünglich planaren Film ist ein dynamischer Prozess, der in mehreren Schritten abläuft und durch jeweils unterschiedliche Zeitkonstanten beschrieben werden muss. Um die Dynamik zu verstehen und schließlich die gesamte Gitterbildung mit einem Modell beschreiben zu können, ist es notwendig zeitaufgelöste Messungen durchzuführen.

Mit optischen Streumethoden ist es kein großes Problem, in-situ Messungen durchzuführen, weil die Gitter holographisch in einem optischen Labor geschrieben werden. Neben dem blauen Schreiblaser wird noch ein weiterer roter Laser in den Aufbau integriert, dessen Streusignal aufgezeichnet wird. Dies sieht für ein Röntgenexperiment ganz anders aus. Dort beträgt die Größe eines Probenstückes typischerweise ein bis zwei, maximal zehn Zentimeter. Damit war es unmöglich, den Laser auf dem Probenstück unterzubringen.

Das Schreiben erfordert einen vibrationsfreien Aufbau, der im optischen Labor durch schwingungsgedämpfte Tische gewährleistet wird. Am Synchrotronstrahlungsmessplatz muss die Vibration des Diffraktometers so gering sein, dass sie am Probenort kleiner ist als $\Delta L = \Delta\phi \cdot \lambda / 2\pi \lesssim 100\text{nm}$. Es hat sich herausgestellt, dass an einigen Experimentierplätzen diese Grenze eingehalten werden kann, an anderen jedoch nicht (siehe Tabelle 5).

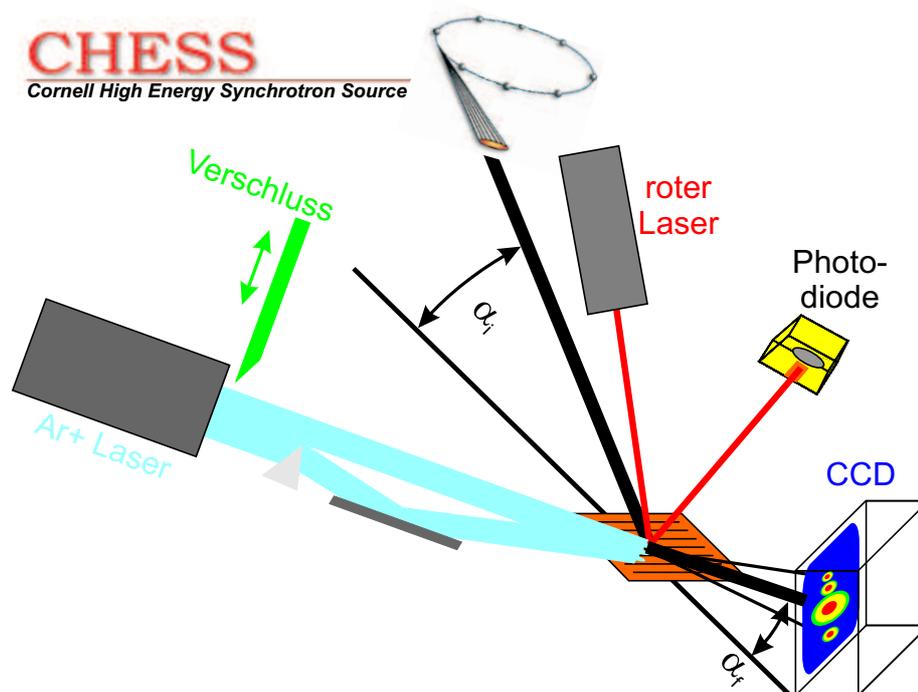


Abbildung 37: Prinzipieller Aufbau für eine in-situ Messung der Entstehung eines Oberflächengitters. Mit einem Verschluss wird die Zeit geregelt, für die der Ar^+ -Laser ein Gitter schreibt. Simultan wird die Probe mit Röntgen- und sichtbarem Licht der Wellenlängen $\lambda_{\text{x-ray}} = 0.12\text{nm}$ und $\lambda_{\text{VIS}} = 633\text{nm}$ bestrahlt und die Intensität der am Gitter gestreuten Strahlen werden mit einer CCD-Kamera und einer Photozelle aufgezeichnet.

Wie bereits im theoretischen Teil erläutert, ist für die Röntgenstreuung wegen der kürzeren Wellenlänge ein anderes zeitliches Verhalten der Beugungsintensität zu erwarten als im sichtbaren Bereich. Um die Messdaten mit bekannten Dynamiken aus der optischen Streuung vergleichen zu kön-

nen, musste gleichzeitig mit der Röntgenstreuung auch ein Streusignal mit sichtbarem Licht aufgezeichnet werden.

Der prinzipielle Aufbau ist in der Abbildung 38 dargestellt. Ein Ar^+ -Laserstrahl wird mit einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten und am Probenort zur Interferenz gebracht. Die Schreibzeit für die Bildung des Oberflächengitters kann mit einem elektrisch steuerbaren Shutter geregelt werden. Gleichzeitig wird die Probe mit Synchrotronlicht bestrahlt und die Beugungssignale werden mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Außerdem wird das Streusignal eines roten Lasers mit einer Photodiode gemessen.

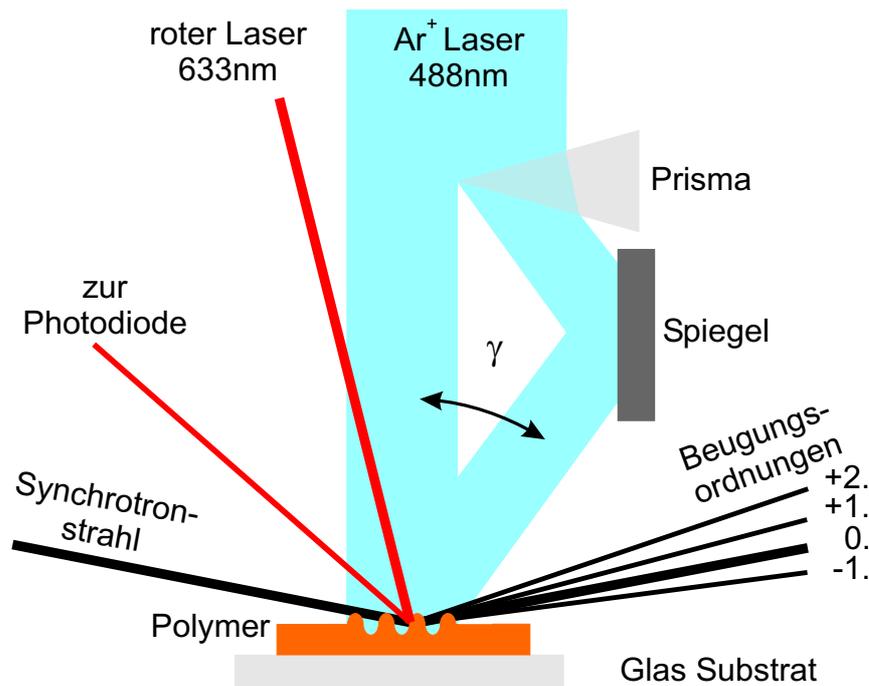


Abbildung 38: In einen Polymerfilm auf einem Glassubstrat wird ein Gitter eingeschrieben. Dazu wird der Ar^+ -Laserstrahl mit einem Prisma in zwei kohärente Teilstrahlen aufgespalten, die am Probenort interferieren. In streifendem Einfall fällt das Röntgenlicht auf das Gitter und es entstehen mehrere Beugungsordnungen. Die reflektierte erste Beugungsordnung des roten Lasers wird von einer Photodiode aufgezeichnet.

Um mögliche Vibrationen am Probenort zu minimieren wurde der blaue Laserstrahl erst kurz oberhalb der Probe von einem Prisma geteilt (siehe Abbildung 38). Eine Hälfte des Strahls fällt direkt auf die Probe, während die zweite Hälfte an einem Spiegel reflektiert wird. Am Probenort interferieren beide Teilstrahlen und ein Oberflächen-gitter kann sich ausbilden.

Die Polarisationsrichtung beider Teilstrahlen kann durch Polarisatoren verändert werden. Um zwei gegenläufig polarisierte Strahlen zu erhalten, wird der ursprünglich linear polarisierte Laserstrahl mit einem $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert. Durch die Reflexion am Spiegel ändert sich die Händigkeit der Polarisation, ein rechtsläufig polarisierter Strahl wird linksläufig und umgekehrt.

Als optimaler Messplatz für ein in-situ Interferenzexperiment hat sich die C-Beamline am CHESS der Cornell-Universität im Bundesstaat New York, U.S.A., herausgestellt, an der das gesamte Diffraktometer schwingungsgedämpft gelagert werden konnte. Der Aufbau ist in der Fotografie 39 zu erkennen. Der Ar^+ -Laser befindet sich unterhalb der Röntgenstrahls. Nach der Aufweitungsoptik wird der Strahl über zwei Spiegel von oben auf das Strahlteilerprisma und die Probe gelenkt. Eben-

falls im nahezu senkrechten Einfall wird der rote Laser am Gitter gebeugt und in Reflexionsrichtung von einer Photozelle detektiert. Der Synchrotronstrahl kommt von links durch das Huber-4-Kreis-Diffraktometer. Nach der Streuung am Gitter wird die Intensitätsverteilung von einer CCD-Kamera aufgenommen. Sie ist am 2θ -Arm des Goniometers befestigt und auf der Abbildung nicht mehr zu erkennen.

Während des Schreibens von einem Oberflächengitter darf die Probe und die CCD-Kamera nicht bewegt werden. Eine Bewegung der Probe verändert ebenso die Position des Prismas und des letzten Spiegels, die beide fest mit dem Probenstisch verbunden sind. Dagegen verändert der Laserstrahl seine Position nicht, und so würden sich die Interferenzbedingung am Probenort verschieben. Eine Bewegung des 2θ -Armes mit der CCD-Kamera führt zu Vibrationen am Probenort und somit zu einer Zerstörung der Interferenzbedingung. Somit lässt sich die Streugeometrie während des Schreibprozesses nicht ändern.

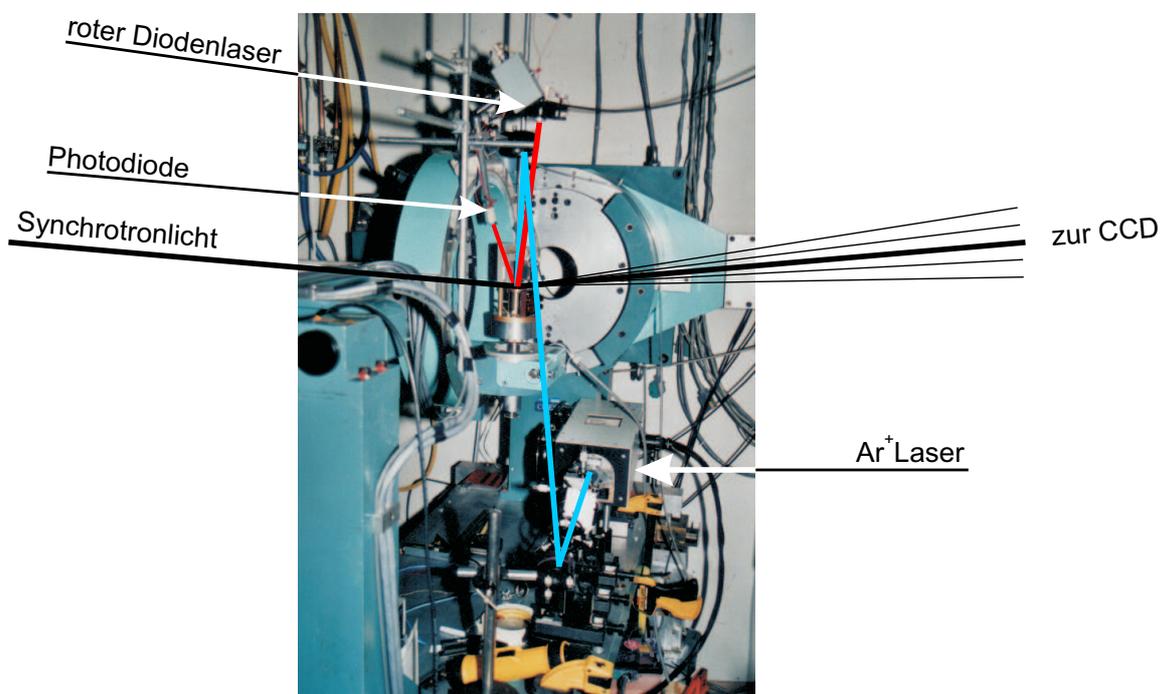


Abbildung 39: Vibrationsfreier Aufbau des in-situ Röntgenstreuexperimentes an der C-line vom CHESS. Unterhalb des Huber-3-Kreis-Diffraktometers befindet sich der luftgekühlte Ar^+ -Laser. Die Strahlengänge der Laser und des Röntgenlichts sind nachträglich eingetragen.

Die Datenübertragungsrate eines kompletten CCD-Bildes zum Computer betrug ca. 30 Sekunden. Während dieser Zeit wurden keine Röntgenstreuinformationen aufgezeichnet, so dass dies die begrenzende Größe war, um schnelle Prozesse zu verfolgen. Die Übertragungszeit konnte auf 5 Sekunden reduziert werden, indem nur der wichtigste Bildteil aus der Kamera ausgelesen wurde. Ein Bild hatte dann statt 1024×1024 Pixel nur 60×1024 Pixel. Die Belichtungszeit für eine Aufnahme betrug 1 Sekunde, so dass eine Zeitauflösung von insgesamt 6 Sekunden erreicht werden konnte.

Die zeitliche Entwicklung des Röntgenstreusignals im CCD-Bild ist für eine Folge in Abbildung 40 zu sehen. Die größte Intensität besitzt das spekulare Maximum, daneben entwickeln sich die Nebenmaxima höherer Ordnung. Der Primärstrahl wurde mit einem Strahlstopp ausgeblendet. Er hätte sich jeweils links am Ende des Bildrandes gezeigt. Der Yoneda-Peak würde ebenfalls am linken Bildrand auftreten. Er befand sich jedoch bereits außerhalb des Blickfeldes der CCD-Kamera. Jede

Aufnahme wurde um ein Dunkelbild korrigiert. Dieses wurde unter den gleichen Aufnahmebedingungen, jedoch ohne Röntgenstrahl aufgenommen. Durch das Dunkelbild konnten statische Intensitätsschwankungen für die einzelnen Pixel ausgeglichen werden. Außerdem existiert für die Kamera eine Korrektursoftware, mit der sich die pixelabhängige Röntgenempfindlichkeit korrigieren ließ.

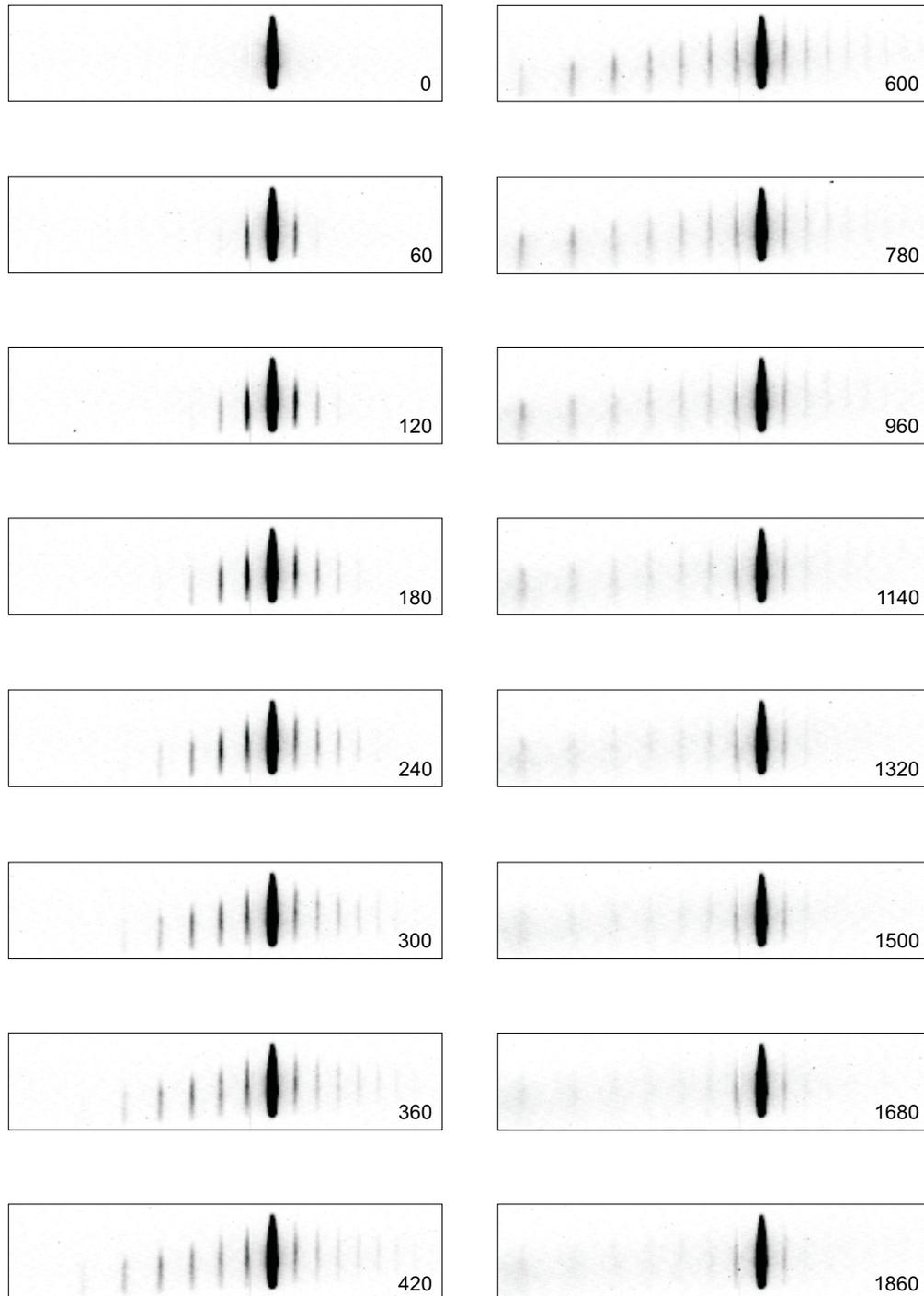


Abbildung 40: CCD Bilderserie während der Bildung eines Oberflächengitters. Die Zahlen geben die Gitterschreibzeit in Sekunden an.

Jedes einzelne CCD-Bild wurde in eine Detektorstreucurve umgerechnet. Dazu wurde die Inten-

sität entlang der einzelnen Spalten integriert. Wie aus den CCD-Bildern ersichtlich ist, breitet sich ein Nebenmaximum nicht über die gesamte Länge einer Spalte aus. Darüber und darunter befindet sich das Untergrundsignal. Um das statistische Untergrundrauschen so klein wie möglich zu halten, wurde nicht über die gesamte Länge der Reihe integriert sondern nur über die Länge des Maximums. In Abbildung 41 ist ein CCD-Bild sowie darunter die daraus berechnete Streukurve zu sehen. In dieser Aufnahme ist, neben dem spekularen Maximum und zwei Nebenmaxima, am linken Rand noch der Yonedaflügel zu erkennen. In der unteren Bildhälfte sind mehrere Streukurven dargestellt. Sie zeigen die zeitlichen Änderungen im Verlauf der Gitterbildung. Im Anhang A findet sich das Programm, mit dem aus einer Serie von CCD-Bildern die Linienstreukurve berechnet wurden.

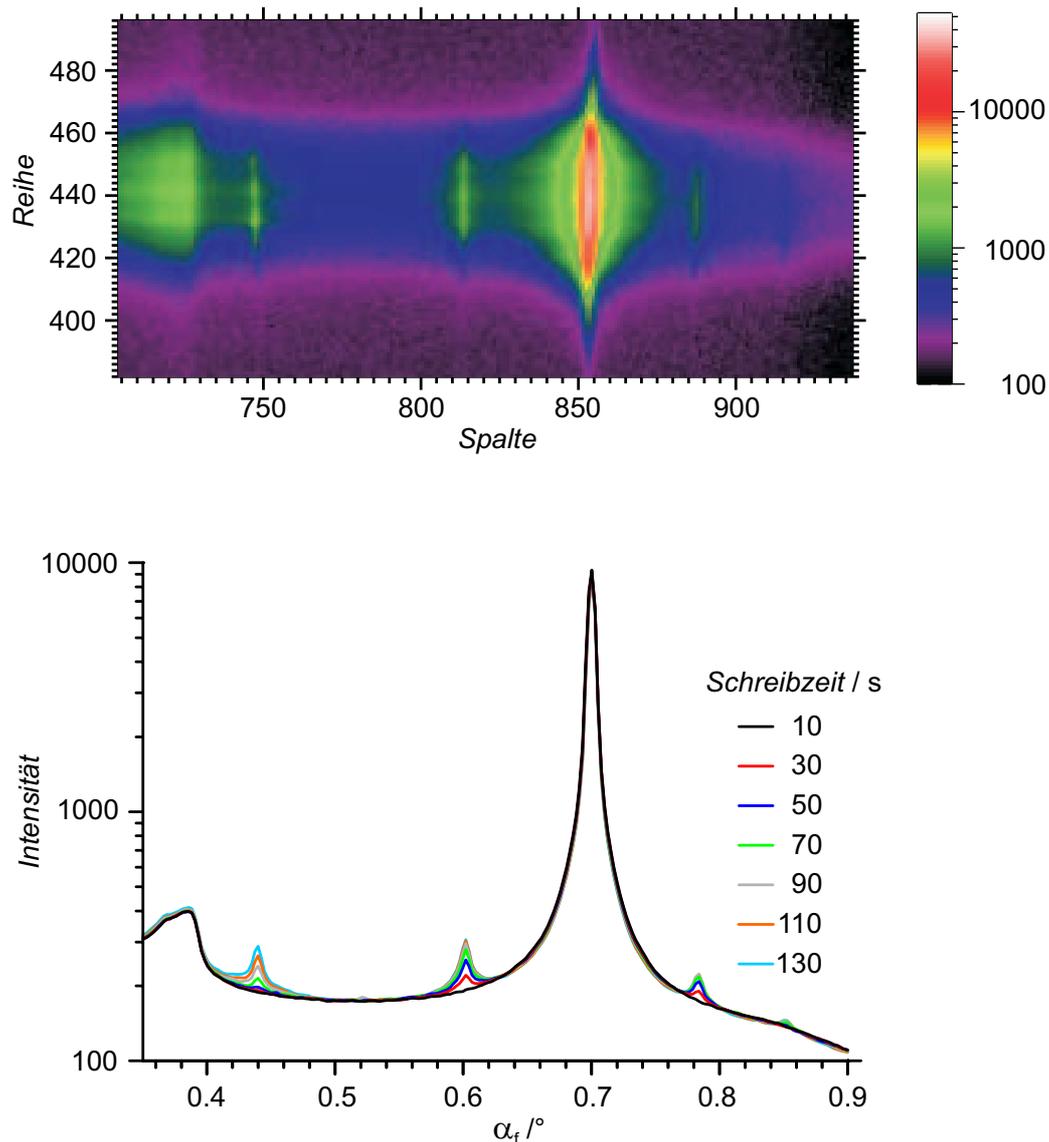


Abbildung 41: Die obere Röntgenstreuungsaufnahme wurde nach 70s Schreiben mit der CCD-Kamera aufgenommen. Unten ist die Entwicklung der Streuintensität nach 10s, 30s...130s zu erkennen, die aus 7 CCD-Bildern berechnet wurde.

In einem weiteren Schritt sind die Intensitäten der Maxima aus der Streukurve zu bestimmen. Es wurden Nebenmaxima von der $-7.$ bis zur $+9.$ Ordnung beobachtet, so dass mit spekularem und

Yoneda-Maximum pro Aufnahme 18 Peaks einzeln mit einer Gausskurve angepasst werden müssen. In Abbildung 42 ist deutlich zu erkennen, dass der Untergrund in der Umgebung eines jeden Maximums verschieden hoch ist und sich ebenfalls mit der Zeit ändert. War der Untergrund in der Umgebung des Nebenmaximums eben, so wurde er mit einer Gerade angepasst. In der Nähe des spekularen Maximums und des Yoneda-Maximums wurde der Untergrund als gaussförmig betrachtet. Außer der Intensität kann sich auch die Breite eines jeden Maxima ändern, was jedoch nicht beobachtet wurde. Das Computerprogramm zur Berechnung der Intensitäten findet sich in Anhang B.

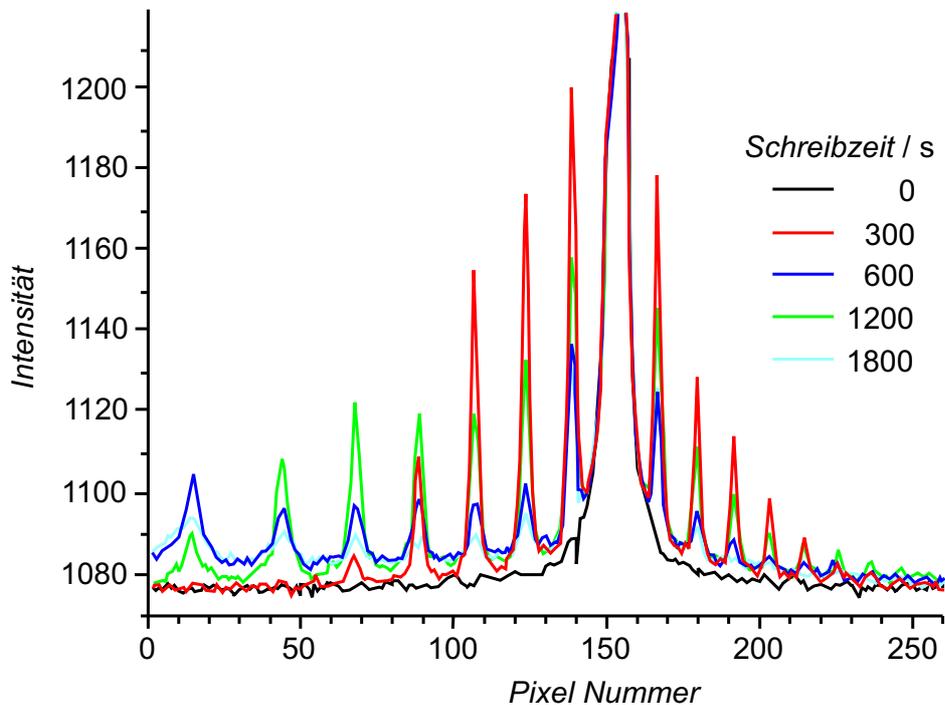


Abbildung 42: Durch geeignete Wahl der effektiven Gitterkonstante lassen sich bis zu 16 Nebenmaxima gleichzeitig messen. Für jedes Maximum wird die integrale Intensität berechnet.

Der zeitliche Intensitätsverlauf für die einzelnen Nebenmaxima in der Röntgenstreuung ist in Abbildung 43 zu erkennen. Dort ist außerdem die gleichzeitig gemessene Streuintensität des roten Lasers dargestellt.

Für die Intensität der Lichtstreuung ergibt sich beim Einschalten des blauen Schreiblasers bei $t = 0$ s ein kleiner Sprung und anschließend steigt die Intensität kontinuierlich an. Kleinere Einbrüche der Streuintensität für die Lichtstreuung deuten darauf hin, dass es noch schwache Vibrationen gibt, die zu einer Änderung des Interferenzbildes in der Probe und zu Störungen während der Gitterbildung führen. Nachdem der Laser ausgeschaltet wird ($t = 1800$ s) geht das Lichtstreusignal leicht zurück.

Die Röntgenstreusignale unterscheiden sich deutlich in ihrem zeitlichen Verlauf von dem der Streuung mit sichtbarem Licht. Die Intensität der ersten Ordnung steigt nach dem Einschalten des Ar^+ -Lasers stark an und erreicht nach kurzer Zeit (200 s) ein Maximum. Anschließend fällt die Intensität (mit einer Schulter bei 400 s) wieder ab und bleibt schwach aber konstant (ab 800 s). Die höheren Ordnungen bilden sich erst mit einer zeitlichen Verzögerung aus. Ihr Intensitätsverlauf gleicht dem der ersten Ordnung, jedoch ist die maximal erreichte Intensität deutlich kleiner. Je höher die Ordnung des Nebenmaximums, um so später bildet sich das erste Maximum in der Streuintensität aus.

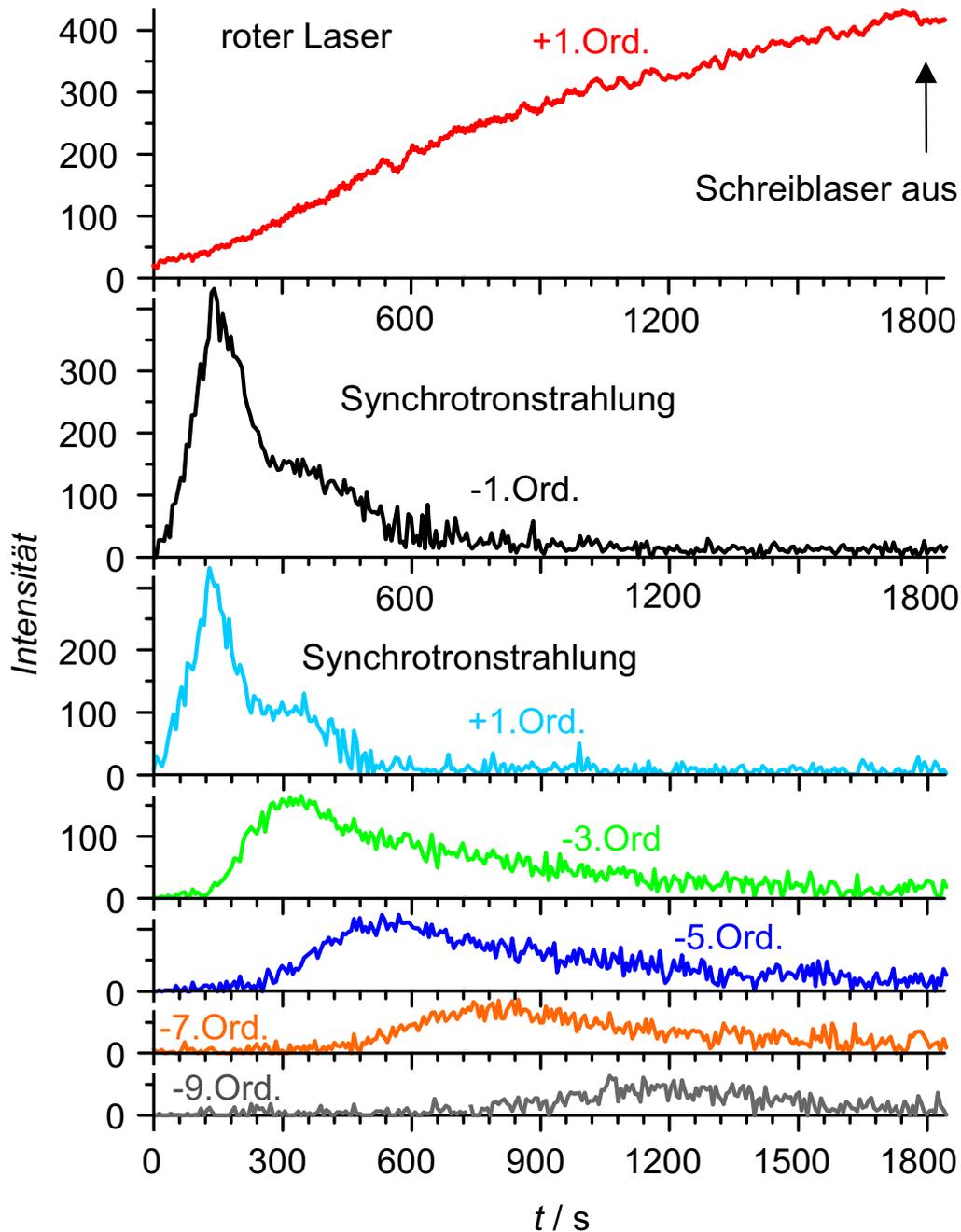


Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf der Streuung von sichtbarem Licht (erste Beugungsordnung) ganz oben und darunter die Beugungssignale der Röntgenstrahlung (-1, +1, -3, -5, -7 und -9. Ordnung) am sich entwickelnden Oberflächengitter.

Aus der Theorie der Röntgenstreuung erwartet man einen Intensitätsverlauf, der einer Besselfunktion entspricht (Gleichung 96 und 97). Ein oszillierendes Verhalten wurde jedoch so nicht beobachtet. Eine Voraussetzung bei der Berechnung war, dass das Gitter überall gleich schnell wächst und somit die Gitterhöhe h_{\max} über die gesamte Probe gleich groß ist. Dies war so nicht gegeben, was sich durch drei Effekte erklären lässt. Zum einen ist die Intensitätsverteilung des Laserstrahls gaussförmig. Nach Aufweitung des Lasers wurde der Strahl mit einer Blende beschnitten, so dass die Intensität am Rand 80% der Intensität im Zentrum beträgt, wie in Abbildung 44 zu sehen ist. Aus anderen Untersu-

chungen ist bekannt, dass die Gitterbildungsgeschwindigkeit in dem Intensitätsbereich linear mit der Intensität korreliert (siehe Kapitel 2.2). Somit ist für die Gitterhöhe am Rand der Probe auch nur 80% von der Gitterhöhe im Zentrum zu erwarten

$$h_{\max}(x = x_{\text{Rand}}) \approx 0.8 h_{\max}(x = x_{\text{Zentrum}}). \quad (115)$$

Zweitens zeigen orts aufgelöste Untersuchungen mit dem AFM, dass selbst bei optimaler Schwingungsdämpfung örtliche Schwankungen der maximalen Gitterhöhe auftreten (siehe Kapitel 3.5). Drittens sind Vibrationen nicht gänzlich zu vermeiden, und das Interferenzbild ist somit zeitlich nicht ganz stabil. Damit ändert sich die Richtung, der wirkenden Kraft. Die Polymere bewegen sich lokal in eine andere Richtung, so dass die Gitterbildung leicht gestört wird. Dies lässt sich auch an kurzzeitigen Schwankungen der Streuintensität für das sichtbare Licht zeigen (siehe Abbildung 43). Statt einer über die gesamte untersuchte Fläche konstanten maximale Gitterhöhe muss demnach eine örtlich variierende Gitterhöhe berücksichtigt werden

$$h_{\max} \rightarrow h_{\max}(x). \quad (116)$$

Das Röntgenstreusignal bildet einen integralen Mittelwert aller einzelnen Streueignisse über die gesamte beleuchtete Probenfläche, wobei die gegebene Streugeometrie in Abbildung 44 skizziert ist. Das Gitter besitzt die Form eines Halbkreises mit dem Kreisdurchmesser von 7mm. Blenden begrenzen die Größe des Röntgenstrahls auf die Breite ly und die Höhe lx . Für die Ausleuchtung der Probe ergibt sich durch den Einfallswinkel α_1 die Länge $Lx = lx / \sin \alpha_1$ bei unveränderter Breite $Ly = ly$. Mit einer typischen Blendenöffnung von $ly = 1\text{mm}$ und $lx = 0.1\text{mm}$ sowie einem mittleren Einfallswinkel von $\alpha_1 = 1^\circ$ betrug die Strahlgröße auf der Probe $Ly = 1\text{mm}$ und $Lx = 6\text{mm}$, womit das gesamte Gitter über eine Breite von 1mm vom Röntgenstrahl ausgeleuchtet wurde.

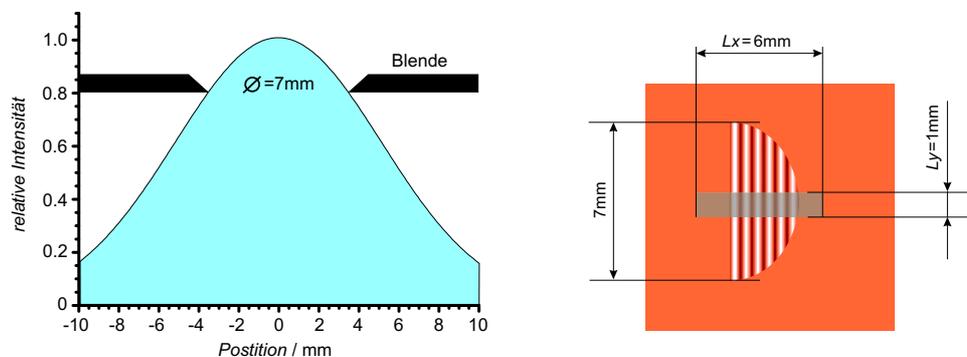


Abbildung 44: (links) Gaussförmige Intensitätsverteilung eines idealen Laserstrahls. Eine Blende beschneidet die Randbereiche, so dass ein Gitter nur mit der maximalen Intensität geschrieben wird. (rechts) Größe des Synchrotronstrahls und des Oberflächengitter auf der Probe.

Für die örtlichen Schwankungen der Gitterhöhe wird eine Gaussverteilung angenommen. Damit ändern sich die Berechnungen der Streuintensität der Gleichungen 96 und 97. Diese gehen von einem idealen sinusförmigen Oberflächengitter aus, welches bei einer Periode D am Ort x die Höhe

$$h(x) = h_{\max} \sin(2\pi x/D) \quad (117)$$

besitzt. Die angenommene Gaussverteilung hat eine mittlere maximale Höhe $\overline{h_{\max}}$ und eine Breite

Δh_{\max} . Mit zunehmender Schreibzeit t wächst die mittlere Gitterhöhe $\overline{h_{\max}} = \overline{h_{\max}}(t)$ und mit ihr wächst linear die Schwankungsbreite $\Delta h_{\max} \sim \overline{h_{\max}}$, wobei die relative Schwankung V konstant bleibt

$$\frac{\Delta h_{\max}(t)}{\overline{h_{\max}}(t)} = V. \quad (118)$$

Die Höhenverteilung p wird Integral über die gemessene Fläche dA auf 1 normiert

$$\begin{aligned} h_{\max} &\rightarrow p h_{\max} \\ p(h_{\max}) &\sim \exp\left(-\frac{h_{\max} - \overline{h_{\max}}}{\Delta h_{\max}}\right) \\ \int p dA &= 1. \end{aligned} \quad (119)$$

Bei einem linearen Gitterwachstum erhält man den in Grafik 45 gezeigten Verlauf für die mittlere Gitterhöhe $\overline{h_{\max}}$ und Schwankungsbreite Δh_{\max} .

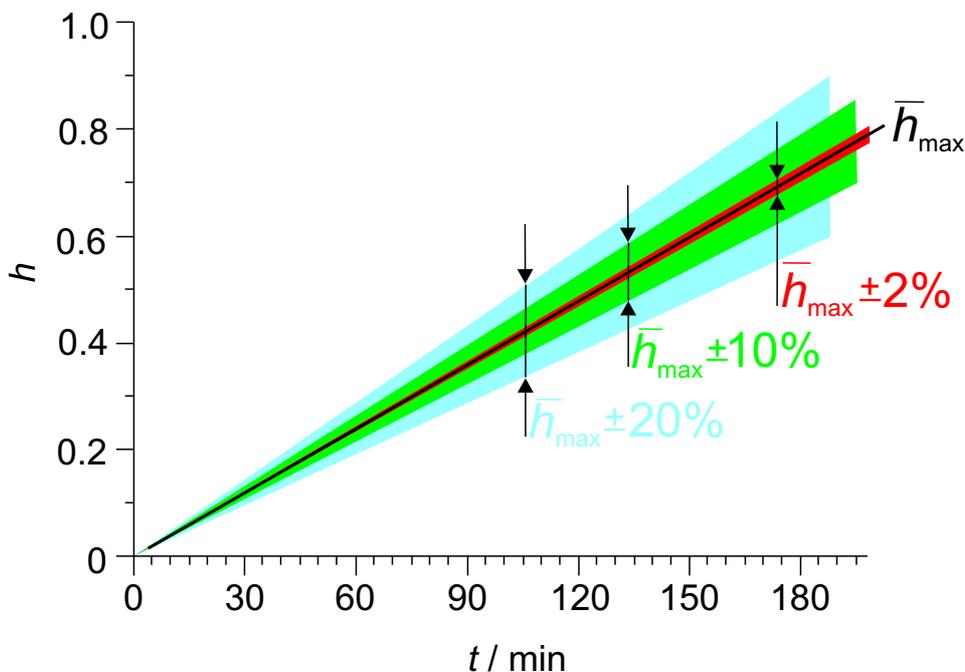


Abbildung 45: Zeitliche Entwicklung der mittleren Gitterhöhe $\overline{h_{\max}}$ und der mittleren Höhenschwankung Δh_{\max} für die drei Schwankungsbreiten von $V = 2\%$, $V = 10\%$ und $V = 20\%$.

Verschiedene Orte erreichen die maximale Streuintensität zu unterschiedlichen Zeiten und der ideale Verlauf schmiert aus. In Grafik 46 ist die Streuintensität für verschiedene Schwankungen V berechnet worden. Nur wenn die Schwankung der Gitterhöhe im bestrahlten Bereich kleiner ist als 20%, dann ist für das Röntgenstreusignal eine Oszillation zu erwarten. Bei größeren Abweichungen von der mittleren maximalen Höhe ist nur noch eine Schulter zu beobachten.

Ein Vergleich der Messdaten mit einer Simulation ist in Abbildung 47 dargestellt und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Für den dünnen Film (Schichtdicke 100nm) ist die Entwicklung eines reinen Oberflächengitters mit einer Schwankung V von 20% angenommen worden. Ein Dichtegitter

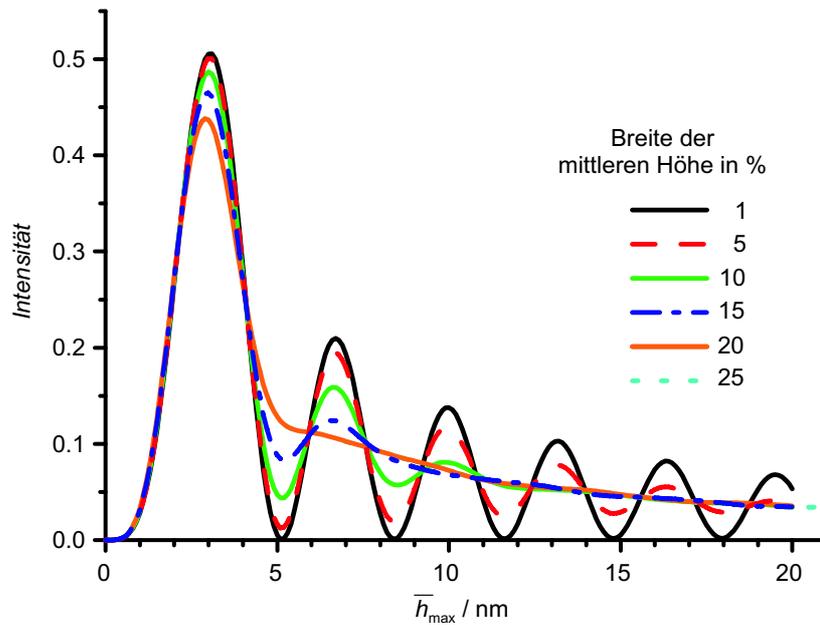


Abbildung 46: Nur für ein ideales sinusförmiges Oberflächengitter folgt die Intensität einer Besselfunktion. Berechnet ist die Intensitätsentwicklung für die Schwankungsbreiten $V = 1, 5, 10, 15, 20$ und 25% . Ab einer Schwankungsbreite von $V \geq 20\%$ sind die einzelnen Maxima nicht mehr zu trennen.

wurde bei dieser Simulation nicht berücksichtigt. Dies hätte vor allem zu späteren Zeiten ($t > 600\text{s}$) zu einer höheren Intensität geführt, wie es in Abbildung 15 zu erkennen ist.

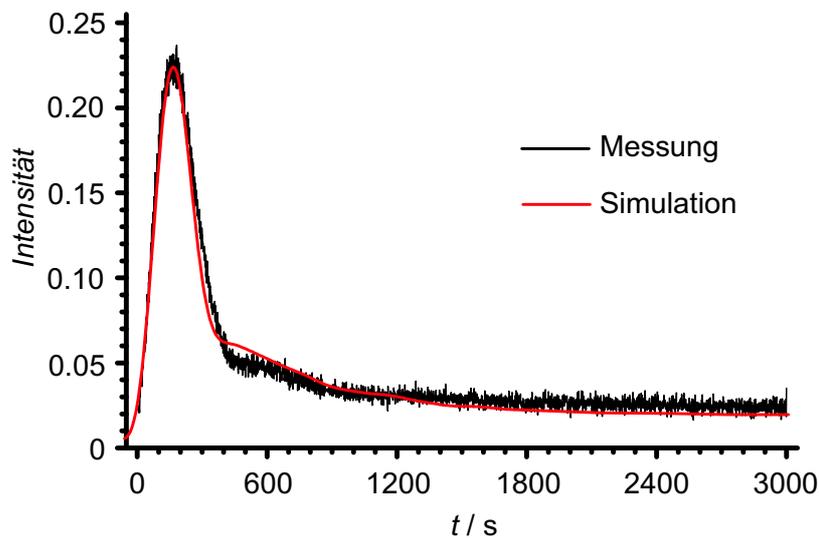


Abbildung 47: Ein Vergleich der Simulation der Röntgenstreuung mit den Messwerten während der Bildung eines reinen Oberflächengitters in einem 100nm dicken Film zeigt eine gute Übereinstimmung.

Das Ergebnis der Röntgenstreuung für das Schreiben in eine dickere Probe (Schichtdicke 320nm)

zeigt Abbildung 48. Dabei fällt auf, dass die Intensität der ersten Beugungsordnung nicht so weit abnimmt, wie bei der dünneren Probe. Zusätzlich zum Oberflächengitter ist somit die Entwicklung eines Dichtegitters zu berücksichtigen (siehe Gleichung 92). Der zeitliche Verlauf der mittleren Höhe und der Dichteänderung δ_1/δ_0 ist in Abbildung 49 gezeigt.

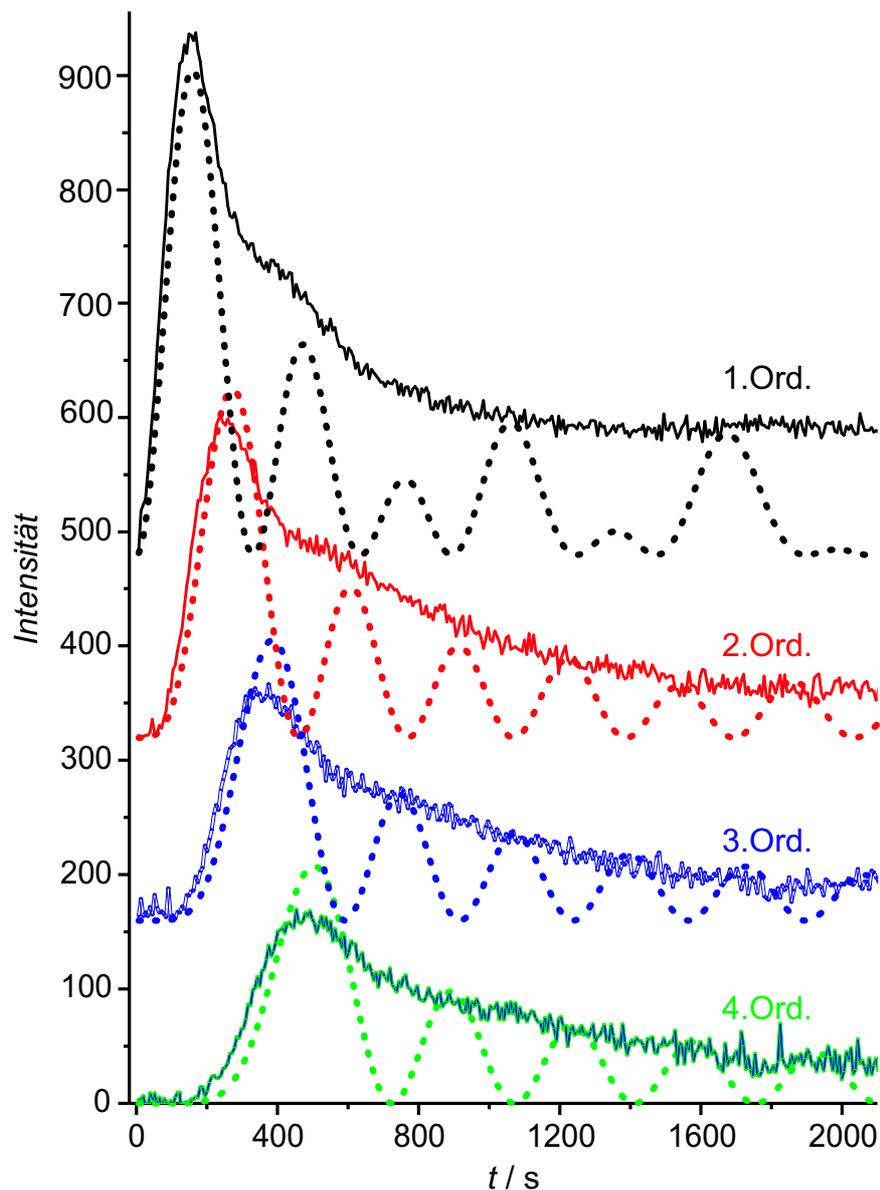


Abbildung 48: Entwicklung der Röntgenbeugung für verschiedene Beugungsordnungen bei einem 250nm dicken Polymerfilm. Für die Simulation wurde keine Höhenschwankung angenommen $V = 0\%$. Neben der Entwicklung eines Oberflächengitters wurde die zusätzliche Entstehung eines Dichtegitters berücksichtigt.

In der Abbildung 48 geben die gepunkteten Linien die simulierte Streuintensität für ein Gitterwachstum ohne Schwankung ($V = 0$) wieder. Dabei zeigt sich, dass die Entstehung des ersten Maximums für jede Ordnung sowohl in der zeitlichen Entwicklung als auch im Intensitätsverlauf sehr gut wiedergegeben wird.

Während das Oberflächengitter linear mit der Zeit t wächst, geht die Entwicklung des Dichtegitters δ_1 in eine Sättigung über. Höhere Ordnungen wurden für das Dichtegitter nicht angenommen $\delta_{2,3,4,\dots} = 0$, während die mittlere Höhenschwankung V wieder 20% betrug. Ein Dichtegitter wurde nur bei Proben beobachtet, deren Polymerfilm mindestens 250nm dick ist. Wahrscheinlich ist bei dünneren Filmen der Bereich über den sich ein Dichtegitter in die Tiefe ausbilden kann zu klein, als dass er mit dem verwendeten Röntgenstreuexperiment aufgelöst werden kann.

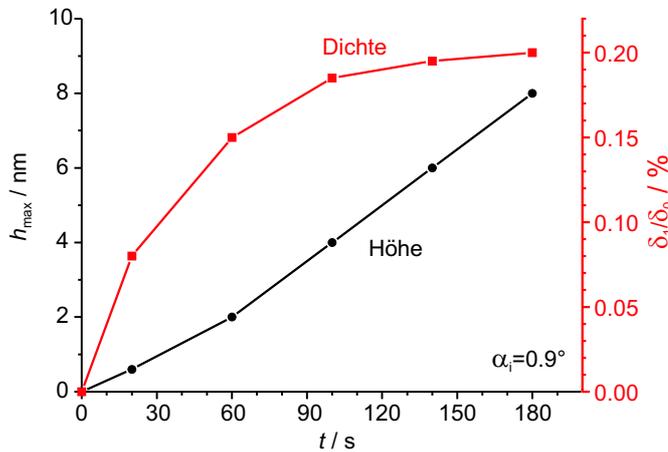


Abbildung 49: Gleichzeitige Bildung eines Oberflächen- und Dichtegitters, wie sie für die Simulation in Abbildung 48 angenommen wurde.

Neben der Intensitätsentwicklung für die einzelnen Beugungsordnungen lässt sich auch eine gesamte Detektorstreukurve simulieren. In der Abbildung 50 sind die Streukurven für einen Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.9^\circ$ zu fünf verschiedenen Zeiten dargestellt. Zwischen dem spekularen Maximum ($\alpha_f = 0.9^\circ$) und dem Yoneda-Maximum bilden sich mit der Zeit drei Nebenmaxima. Die Simulation zeigt zu allen Zeiten eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Dass die Gesamtintensität bei dieser Probe geringer ist, als z. B. in Abbildung 42, liegt an dem größeren Einfallswinkel, der bei dieser Messung verwendet wurde.

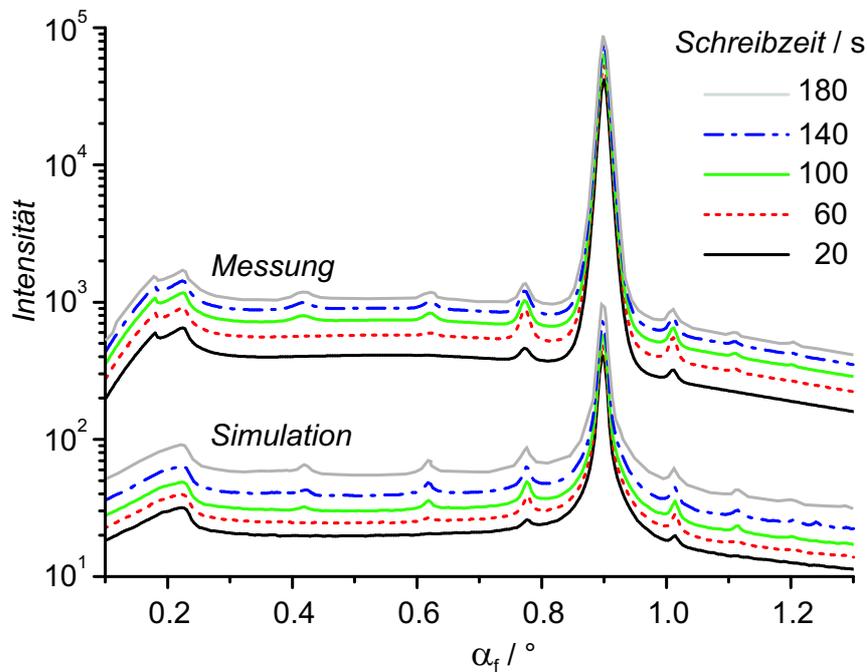


Abbildung 50: Messung und Berechnung der Röntgenstreukurven bei der Entwicklung eines reinen Oberflächengitters.

3.9 Einfluss der Polarisation des Schreiblasers auf die Dynamik

Die Bildungseffizienz eines Oberflächengitters ist sehr stark abhängig von der Polarisation der beiden interferierenden Schreibstrahlen. Alle bisher in dieser Arbeit geschriebenen Gitter wurden durch die Interferenz eines rechtshändig und eines linkshändig zirkular polarisierten Laserstrahls erzeugt. Bei dieser Kombination bilden sich die Gitter am effizientesten, wie auch bereits im Abschnitt 2.2 beschrieben wurde. Viele Theorien machen über die Polarisationsabhängigkeit der Gitterbildung unterschiedliche Vorhersagen. Aus diesem Grunde ist es wichtig, neben qualitativen auch quantitative Messungen durchzuführen. Im folgenden Experiment soll daher für drei wichtige Polarisationsrichtungen die Dynamik der Gitterbildung bestimmt werden. Bevor auf das Experiment eingegangen wird, sollen vorher die sich an der Probe ausbildenden Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse betrachtet werden.

Abhängig von der Polarisation der beiden Schreibstrahlen bildet sich am Ort des Gitters eine periodische Intensitäts- und Polarisationsänderung aus, was in Abbildung 51 grafisch dargestellt ist. Die angegebenen Werte gelten für einen nahezu senkrechten Einfall auf die Probe, anderenfalls ergibt sich eine nennenswerte Abweichung und eine zusätzliche Abhängigkeit in z-Richtung. Bei der Interferenz zweier gegenläufig zirkular polarisierter Strahlen ergibt sich eine lineare Polarisation, deren Richtung von $\gamma = 0^\circ$ über 90° , 180° wieder bis zu 360° über eine Gitterperiode kontinuierlich dreht. Die Intensität bleibt über die ganz Periode konstant. Die Überlagerung zweier p- ($\gamma = 0^\circ$) bzw. zweier s- ($\gamma = 90^\circ$) polarisierter Strahlen liefert wieder eine p- bzw. s-Polarisation am Probenort. Für diese Polarisationen schwankt jedoch die Intensität über eine Gitterperiode.

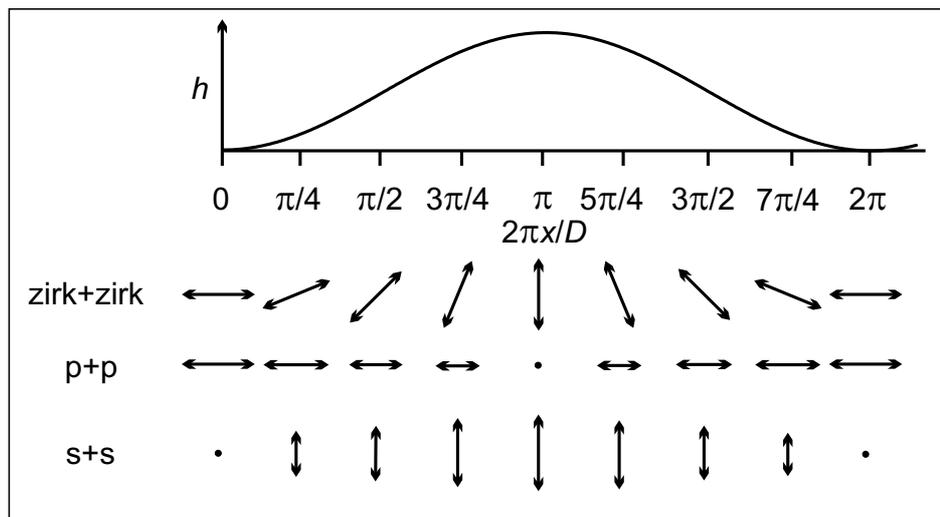


Abbildung 51: Für unterschiedliche Polarisationen ändert sich in x-Richtung über eine Gitterperiode die Richtung der Polarisation und die Intensität. Die Länge der Pfeile ist ein Maß für die Feldstärke. Bei geeigneter Wahl der Polarisation kann die Intensität oder Polarisationsrichtung konstant bleiben.

Bei der Gitterbildung bewegen sich die Polymere überwiegend entlang des Gittervektors. Um den Einfluss des vom Schreiblaser erzeugten elektrischen Feldes zu untersuchen, wurden verschiedene Polarisationen ausgewählt. Erstens ergibt die Überlagerung zweier p-polarisierter Strahlen am Ort der Gitterentstehung eine Feldrichtung entlang der Bewegungsrichtung. Zweitens wird die Gitterbildung bei einer Feldrichtung senkrecht zur Bewegungsrichtung untersucht, dabei wird mit zwei

s-polarisierten Strahlen geschrieben. Drittens wurde die Gitterbildungsgeschwindigkeit bei der Überlagerung zweier gegenläufig zirkular polarisierter Strahlen untersucht.

In Abbildung 52 ist die zeitliche Entwicklung der ersten Röntgenbeugungsordnung für die drei verschiedenen Polarisationen des Schreiblasers dargestellt. Es lässt sich deutlich die unterschiedliche Bildungsgeschwindigkeit des ersten Maximums einer Besselfunktion erkennen.

Interessant ist ein zusätzliches kleines Maximum, welches sich beim Schreiben mit p-polarisiertem Licht gleich am Anfang (bis 100s) bildet. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um ein Orientierungsgitter. Durch die Wechselwirkung mit dem linear polarisiertem Licht orientieren sich die azobenzehaltigen Seitengruppen vorzugsweise senkrecht zur Polarisationsrichtung. Dieser reine Orientierungsprozess der Seitenketten verläuft deutlich schneller als die Molekültranslation, die schließlich zur Gitterbildung führt. Durch die Ausrichtung der Azobenzene kann es zu einer periodischen Dichteänderung kommen, die das beobachtete Röntgenstreusignal erzeugt.

Das Orientierungsgitter führt im Allgemeinen zu einer anderen Phasenverschiebung als das Oberflächengitter. Durch eine destruktive Interferenz beider Streueffekte kann es beim kontinuierlichen Wachstum des Oberflächengitters zu einem Sinken der Streuintensität kommen. Im Anschluss an das Minimum steigt die Intensität wieder an, und folgt dem Verlauf einer Einhüllenden von einer Besselfunktion.

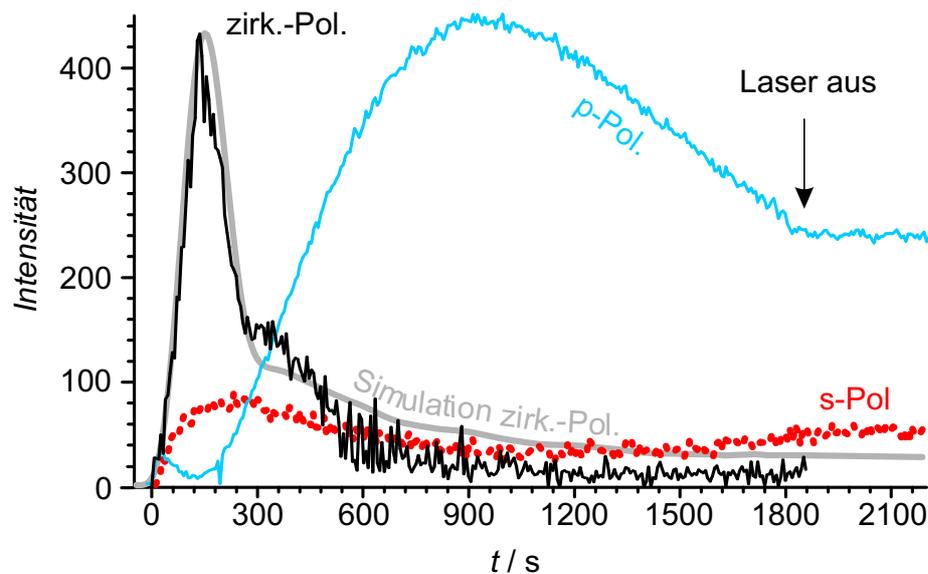


Abbildung 52: Entwicklung der Streuamplitude der ersten Röntgenbeugungsordnung für verschiedene Polarisationen des Schreiblasers.

Wie in den Gleichungen 96 und 97 ersichtlich ist, gibt es einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Gitterhöhe h_{\max} und dem Auftreten des ersten Intensitätsmaximums. Für jede Beugungsordnung n folgt somit eine eindeutige Zuordnung zwischen dem zeitlichen Erreichen der ersten maximalen Beugungsintensität $t_{\max, n}$ und der Gitterhöhe $h = f(t_{\max, n})$. Der experimentell bestimmte Zeit $t_{\max, n}$ kann somit eine definierte Höhe h zugeordnet werden. Aus dem Quotienten

$$v = \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (120)$$

lässt sich die Bildungsgeschwindigkeit v der Oberflächengitter bestimmen.

Für die kleinen Gitter, wie sie am Synchrotronstrahlungsmessplatz geschrieben wurden, ist man noch weit von einer Sättigungsgrenze entfernt. Alle Gitter wachsen mit konstanter Geschwindigkeit aber unterschiedlich schnell, wie in Abbildung 53 dargestellt. Beim Schreiben mit zirkular polarisiertem Licht wachsen die Gitter am schnellsten, hier mit einer Geschwindigkeit von $v_{\text{zirk}} = 0.018\text{nm/s}$. Am langsamsten wachsen die mit s-polarisiertem Licht geschriebenen Gitter. Bei ihnen wurde eine Geschwindigkeit von $v_s = 0.002\text{nm/s}$ gemessen. Dazwischen liegt die Bildungsgeschwindigkeit der mit p-polarisiertem Licht geschriebenen Gitter $v_p = 0.006\text{nm/s}$.

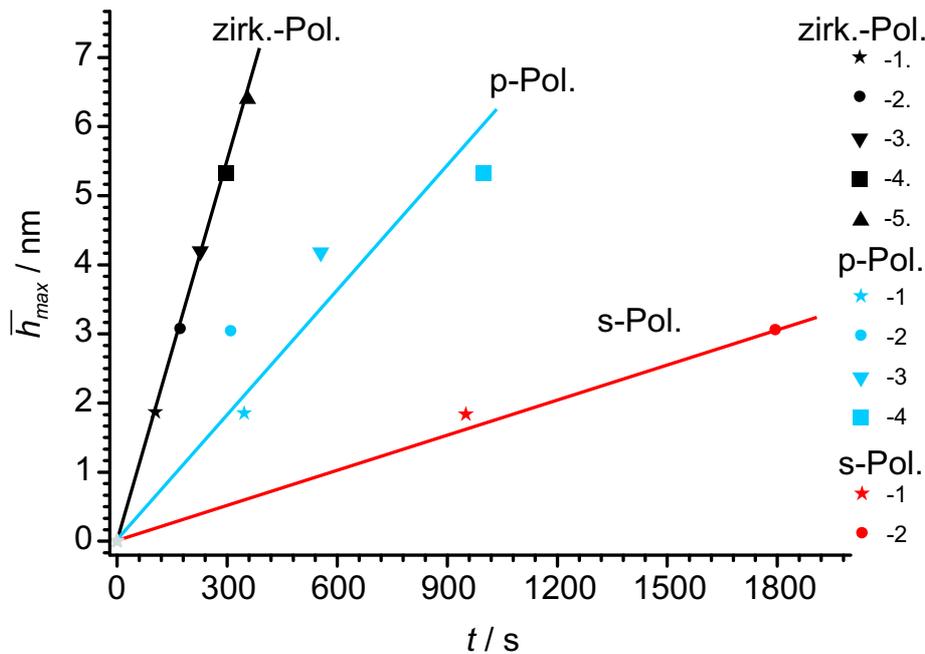


Abbildung 53: Bildungsgeschwindigkeit des Oberflächengitters für verschiedene Polarisationsrichtungen. Die Messpunkte entsprechen der Zeit beim Erreichen des ersten Beugungsmaximums.

Aus der Gitterbildungsgeschwindigkeit v und der Gesamtschreibzeit t_{ges} lässt sich die Höhe des fertig geschriebenen Gitters berechnen $h_{\text{end}} = v \cdot t_{\text{ges}}$. Zum Vergleich wurden die Proben mit einem AFM gemessen, und die jeweiligen Höhen sind in der Tabelle 7 dargestellt. Bei einem Vergleich der Messungen ist zu berücksichtigen, dass das AFM nur einen räumlich sehr begrenzten Bereich ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) analysiert. Demgegenüber gibt die Röntgenstreuung einen Mittelwert über die gesamte Fläche ($1\text{mm} \times 10\text{mm}$) aus. Beide Messmethoden liefern im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen Werte.

Polarisation	Röntgenmessung	AFM
zirkular	$32 \pm 2\text{nm}$	$25 \pm 5\text{nm}$
p	$11 \pm 2\text{nm}$	$13 \pm 2\text{nm}$
s	$3 \pm 2\text{nm}$	$7 \pm 2\text{nm}$

Tabelle 7: Experimentell mit Synchrotronstrahlung und am Atomkraftmikroskop gemessene Gitterhöhen für verschiedene Polarisierungen des Schreiblasers.

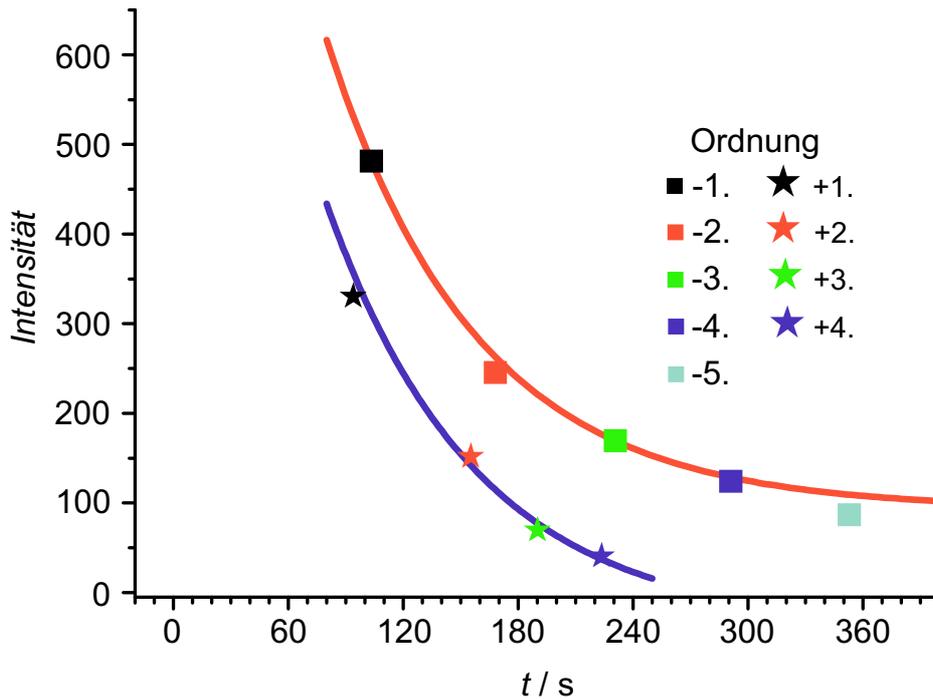


Abbildung 54: Die maximale Intensität in den höheren Nebenmaxima der Röntgenbeugung fällt exponentiell ab.

Wie bereits in Abbildung 43 gezeigt, erreichen die Nebenmaxima um so später ihr erstes Maximum je höher die Ordnung ist. Die Intensität nimmt dabei ebenfalls ab, wobei der Intensitätsabfall einer einfachen Exponentialfunktion folgt. In Abbildung 54 ist die Intensität des ersten Maximums jeder Beugungsordnung als Funktion der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sowohl für die positiven als auch die negativen Nebenmaxima die maximal erreichte Intensität mit derselben Zeitkonstante von $\tau = 78\text{s}$ sinkt

$$I = I_0 - a e^{-t/78\text{s}}, \quad (121)$$

a ist eine Intensitätskonstante. Für die Messung in Abbildung 54 ist $a = 1450$ für die negativen Beugungsordnungen und $a = 1320$ für die positiven Beugungsordnungen.

Aus den polarisationsabhängigen Messungen folgt offensichtlich, dass das elektrische Feld des einschreibenden Laserlichts in Richtung der Polymerbewegung orientiert sein muss, damit sich ein Gitter bildet. Dass sich auch bei senkrechter Orientierung des Feldes zur Bewegungsrichtung noch ein Gitter ausbildet, ist auf die Qualität der Polarisatoren zurückzuführen. Die verwendeten Polarisationsfolien liefern kein 100%ig linear polarisiertes Licht, sondern nur zu ca. 95%.

Besonders interessant ist die große Gitterbildungsgeschwindigkeit bei der Überlagerung von zirkular polarisiertem Licht. Einige Theorien haben vorausgesagt, dass durch Intensitätsschwankungen über eine Periode räumlich verschieden viele Azobenzene in der cis-Konformation vorliegen. Dadurch sollte, entweder durch eine Druckdifferenz oder durch Diffusion, eine Kraft entstehen, die zur Gitterbildung führt. Für die Überlagerung von zirkular polarisiertem Licht ist aber die Intensität über die Gitterperiode konstant, es dreht nur die Feldrichtung. Diese Theorien können demnach die Polarisationsabhängigkeit nicht richtig erklären. Die Theorien, die eine Abhängigkeit zum elektrischen Feld der Schreiblasers berücksichtigen, wie zum Beispiel das Modell der elektrischen Gradienten-

kraft, können die Polarisationsabhängigkeiten vollständig wiedergeben.

Bei der Wechselwirkung der Azobenzengruppen mit linear polarisiertem Licht kommt es zu einer Vorzugsorientierung der Azobenzene senkrecht zur elektrischen Feldrichtung. Betrachtet man die Anzahl der Azobenzene n als Funktion des Winkels γ

$$n = n(\gamma), \quad (122)$$

so ist für den unbelichteten, flachen Film eine Gleichverteilung anzunehmen

$$\frac{dn}{d\gamma} = 0 \quad (123)$$

$$\text{bzw. } n = \text{const.} = n_0. \quad (124)$$

Mit der Zeit orientieren sich die Azobenzene bei Bestrahlung mit p-polarisiertem Licht ($\gamma = 0^\circ$) senkrecht dazu, so dass

$$n_{\text{p-pol.}}(\gamma = 0^\circ) = 0 \quad (125)$$

ist. Analog wird bei Bestrahlung mit s-polarisiertem Licht

$$n_{\text{s-pol.}}(\gamma = 90^\circ) = 0. \quad (126)$$

Dementsprechend steigt die Anzahl der Azobenzene, die senkrecht zur Polarisationsrichtung orientiert sind. Diese können aber wegen des verschwundenen Übergangsmatrixelements nicht mehr angeregt werden

$$p_{\text{Absorption}} \sim \sin^2 \varphi \cos^2 \theta, \quad (127)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung und der Molekülachse ist, und φ ist der Winkel zwischen Molekülachse und Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls (siehe Abschnitt 2.1.2 und Gleichung 14). Beim Schreiben mit linear polarisiertem Licht werden demnach mit der Zeit immer mehr Azobenzengruppen inaktiv und können zur Gitterbildung nicht mehr beitragen.

Werden die Gitter jedoch mit zirkular polarisiertem Licht geschrieben, so dreht sich die Polarisationsrichtung über eine Gitterperiode. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Moleküle auch in die Polarisationsrichtung zeigen, nicht so schnell (vermindertes angular-hole-burning). Nur wenn die Azobenzene in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls (z-Richtung, $\varphi = 0^\circ$) orientiert ist, erfolgt keine Absorption mehr. Dies erklärt das schnellere Gitterwachstum für zirkular polarisiertes Licht.

Um die verschiedenen Prozesse, die bei der Bildung von Oberflächengittern beteiligt sind, genauer unterscheiden und untersuchen zu können, ist es günstiger, die Gitter nicht mit einer kontinuierlichen Beleuchtung zu schreiben, sondern mit einer pulsartigen Beleuchtung.

3.10 Pulsartiges Schreiben von Oberflächengittern

Durch Schreiben von Oberflächengittern mit kurzen Pulsen lassen sich verschiedene dynamische Prozesse trennen. Erstens kann die Bildungseffizienz bei verschiedenen Beleuchtungsbedingungen untersucht werden. Zweitens erhält man einen Zugang zu den Relaxationsprozessen. Die Relaxation kann zudem bei verschiedenen Stadien der Gitterbildung betrachtet werden.

Der experimentelle Aufbau ist der gleiche wie bei der kontinuierlichen Beleuchtung, wobei die Überlagerung zweier gegenläufig zirkular polarisierter Strahlen verwendet wird. Jedoch wird die Probe nur für kurze Zeit vom Schreiblaser beleuchtet, und bis zum nächsten Puls wird dieser Laserstrahl

mit einem Strahlstopp unterbrochen. Ein Beleuchtungszyklus T_{Zyklus} setzt sich somit aus der Bestrahlungszeit T_{an} , und der Unterbrechungszeit T_{aus} zusammen

$$T_{\text{Zyklus}} = T_{\text{an}} + T_{\text{aus}}. \quad (128)$$

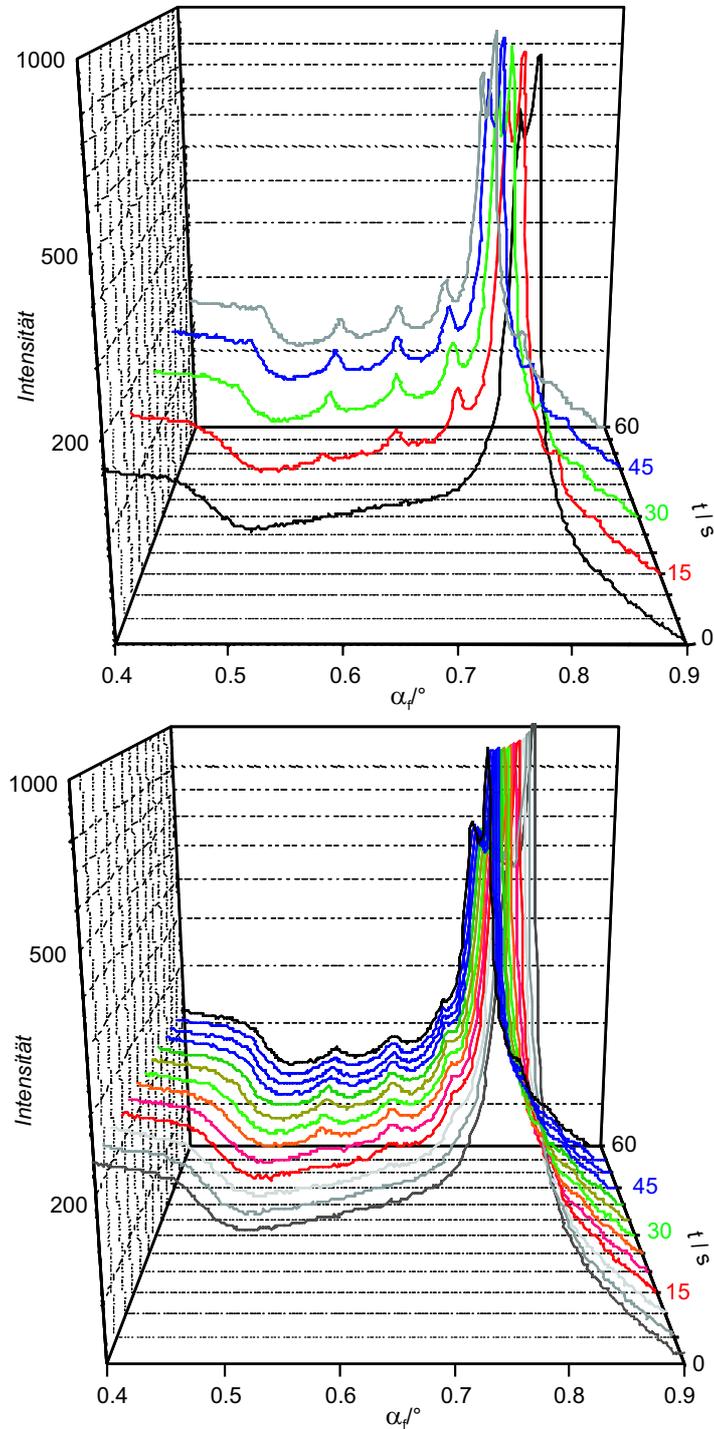


Abbildung 55: Entwicklung der RöntgenstreuKurven bei mehrfacher Beleuchtung. Oben wurde vier mal mit 15 Sekunden bestrahlt, unten 12 mal mit 5 Sekunden.

Der Ar^+ -Laser liefert einen kontinuierlichen Laserstrahl (cw Betrieb), weshalb die Schreibzeit durch eine elektronisch betriebene Blende geregelt wird. Unabhängig vom Schreiblaser wird die Gitterbildung wieder mit Röntgenstrahlung und rotem Laserlicht untersucht.

Im folgenden Experiment wurde untersucht, ob es eine Abhängigkeit zwischen der Gitterhöhe und dem Bestrahlungsmodus gibt. Bekannt ist, dass unter kontinuierlicher Bestrahlung die Gitterhöhe nur von der eingebrachten Gesamtenergie E_{Ges} abhängt (siehe Abschnitt 2.2). Bei Halbierung der Leistungsdichte des Schreiblasers muss also die Schreibzeit verdoppelt werden, um die gleiche Gitterhöhe zu erhalten. Im folgenden Experiment wird dieselbe Energiemenge in verschieden viele Teilmengen aufgeteilt, die dann in mehreren Schritten zur Gitterbildung führen. Ausgangspunkt ist eine kontinuierliche Bestrahlung für eine Minute. Die Gesamtenergie $E_{\text{Ges}} = Pt$ wird schließlich auf $n = 2, 6$ und 12 Impulse verteilt, so dass die Schreibzeit jeweils

$$T_{\text{an}} = \frac{60\text{s}}{n} \quad (129)$$

beträgt. Die Zykluszeit soll konstant $T_{\text{Zyklus}} = 120\text{s}$ bleiben, so dass die Dunkelzeit $T_{\text{aus}} = 120\text{s} - T_{\text{an}}$ beträgt. Die vier verschiedenen Bestrahlungsmodi sind in Tabelle 8 dargestellt.

Folge	T_{an} / s	$T_{\text{aus}} / \text{s}$	Zykluszahl n
A ▼	60	60	1
B ▲	15	105	4
C ○	10	110	6
D △	5	115	12

Tabelle 8: Schreibzyklen bei der Untersuchung mittels Röntgenstreuung.

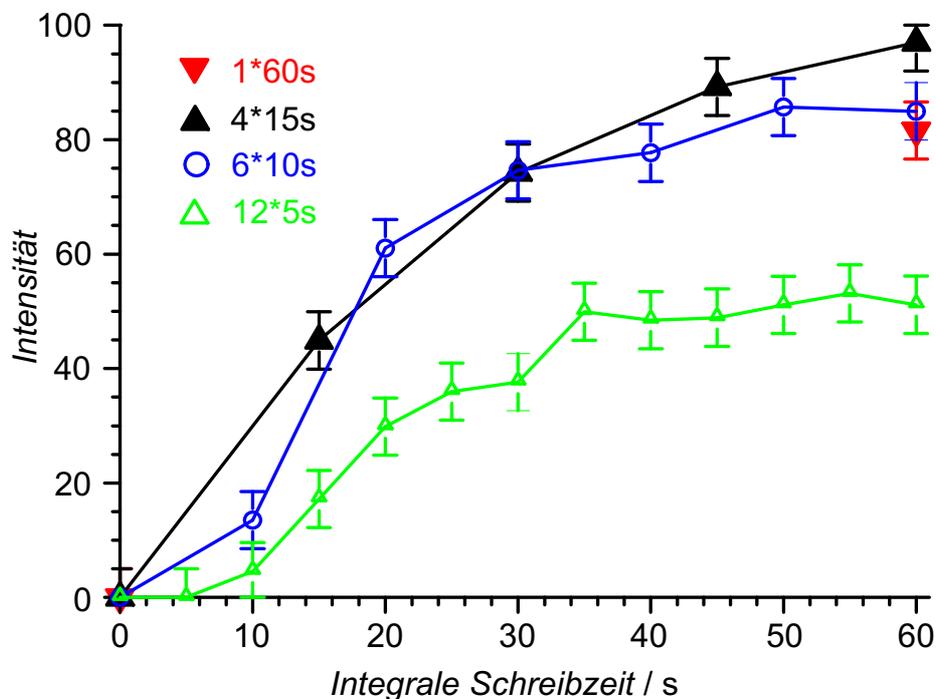


Abbildung 56: Entwicklung der Röntgenbeugungseffizienz bei unterschiedlicher Einschreibzeit je Puls.

Für die Röntgenbeugung wurde in der Mitte eines jeden Zyklus für 30 Sekunden die CCD-Kamera belichtet und ausgelesen. Pro Zyklus kann ein CCD Bild aufgenommen werden. Die in Streukurven umgewandelten CCD-Bilder der Folgen B und D sind in Abbildung 55 dargestellt. Dabei ist zwischen dem Yoneda-Maximum und dem spekularem Maximum die Entwicklung von vier Beugungsordnungen zu erkennen. Für die Belichtungsserien A bis D ist die zeitliche Entwicklung der ersten Röntgenbeugungsordnung in Abbildung 56 dargestellt. An die Stelle der realen Zeit tritt jetzt die akkumulierte Belichtungszeit $\tilde{t} = \sum T_{\text{an}}$, denn sie ist ein Maß für die applizierte Energie

$$\tilde{t} \sim E = P \cdot T_{\text{an}}. \quad (130)$$

Die Belichtungsserien A, B und C führen am Ende der Belichtungsserie alle zu der gleichen Beugungseffizienz. Dabei zeigt sich auch, dass die Serien B und C dem gleichen Kurvenverlauf folgen. Für die kontinuierliche Beleuchtung (Serie A) gibt es keine Zwischenwerte, jedoch wird schließlich der gleiche Endwert erreicht. Für die Folge D bildet sich das Röntgenbeugungssignal langsamer aus, und die am Ende erreichte Beugungseffizienz ist deutlich kleiner als bei den Folgen A bis C.

Für Beleuchtungszeiten die kürzer als $T_{\text{an}} < 10\text{s}$ sind, sinkt die Effizienz der Gitterbildung. Für längere Belichtungszeiten $T_{\text{an}} \geq 10\text{s}$ bleibt die Gitterbildungsrate konstant und steigt auch bei kontinuierlichem Schreiben nicht weiter an. Die kritische Zeitkonstante für die Gitterbildung liegt also unter 10 Sekunden

$$\tau_{\text{crit.}} < 10\text{s}. \quad (131)$$

Die Lichtstreuung kann wegen ihrer besseren Zeitauflösung weitere Informationen liefern, die mit Röntgenstreumethoden (noch) nicht zugänglich sind. In Abbildung 57 ist die zeitliche Entwicklung des sichtbaren Beugungssignals für verschiedene pulsartige Beleuchtungen dargestellt; die dazugehörigen Beleuchtungszyklen finden sich in Tabelle 9. Im unteren Teil der Grafik ist durch Balken markiert, wann für die einzelnen Messreihen der Schreiblaser eingeschaltet ist.

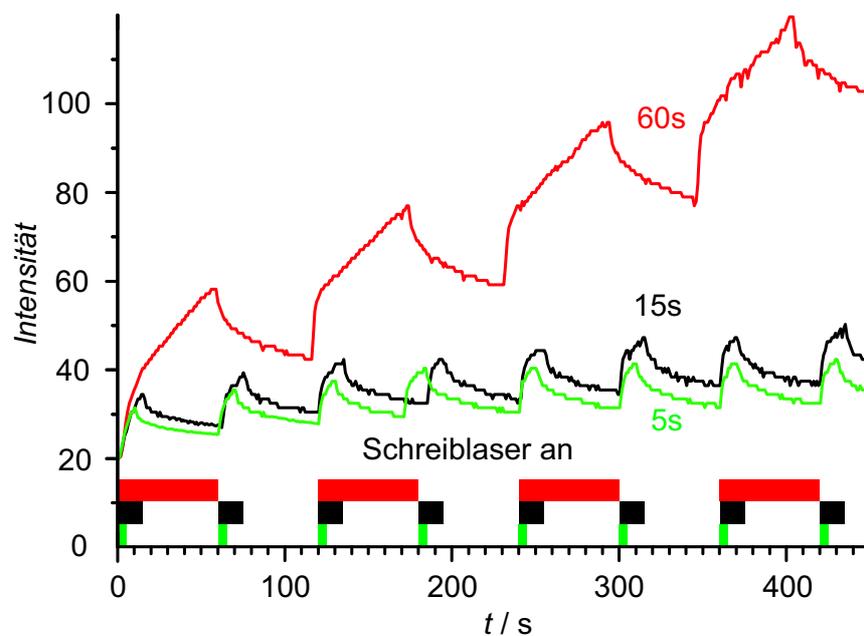


Abbildung 57: Entwicklung der ersten Beugungsordnung des roten Laserlichts bei mehrfachem Schreiben mit blauem Licht und verschiedenen langen Pulsen.

Beim Einschalten zeigt sich ein sprunghafter Anstieg des Beugungssignals. Nach wenigen Sekunden wird die Steigung deutlich schwächer, wobei das Signal linear mit der Zeit bis zum Ausschalten des Schreiblasers weiter ansteigt. Nach dem Ausschalten sinkt die Effizienz zuerst schnell und geht dann allmählich in ein konstantes Beugungssignal über.

Folge	T_{an} / s	$T_{\text{aus}} / \text{s}$
A	60	60
B	15	45
C	5	55

Tabelle 9: Schreibzyklen bei der Untersuchung mit sichtbarem Licht.

Es kann beim Schreiben demnach zwischen einem schnellen Anstieg und einem langsamen Wachstum des Gitters unterschieden werden. Nach dem Ausschalten des Schreiblasers beobachtet man eine Relaxation, jedoch mit größeren Zeitkonstanten als beim Einschreiben. Ein schneller Prozess ist für viele Photopolymere als Doppelbrechung bekannt (siehe Kapitel 2.1.2 und 2.1.2). Dabei orientieren sich die Seitenketten in einem elektrischen Feld, welches hier vom Schreiblaser aufgebaut wird. Nach dem Ausschalten des Lasers reorientieren sich die Seitenketten wieder. Im Rahmen einer viskoelastischen Theorie lässt sich die Doppelbrechung als einen elastischen Prozess beschreiben.

Das langsame Wachstum der Beugungsintensität beim Bestrahlen verschwindet nach dem Ausschalten des Schreiblasers jedoch nicht. Wie ein plastischer Prozess führt das Wachstum zu einer dauerhaften Veränderung des Polymers. Der Übergang zwischen dem elastischen und einem plastischen Verformen findet etwa zwei bis drei Sekunden nach dem Einschalten des Schreiblasers statt.

Jetzt wird auch verständlich, wieso bei zu kurzen Schreibzeiten T_{an} das Gitterwachstum vermindert ist. Für $T_{\text{an}} \lesssim 5\text{s}$ befindet sich das Polymer nur in einem elastischen Prozess der Verformung. Erst ab $T_{\text{an}} \gtrsim 2 - 3\text{s}$ findet auch eine plastische Verformung statt:

ELASTISCH $\lesssim 2 - 3\text{s} \lesssim$ PLASTISCH

Die Entwicklung des Beugungssignals lässt sich mit dem viskoelastischen Modell beschreiben, wie es im Abschnitt 2.3 eingeführt wurde. Die Entwicklung und Relaxation des Beugungssignals kann dabei analog wie bei der Doppelbrechung betrachtet werden (siehe Abschnitt 2.1.2 Gleichungen 4-6). Eine quantitative Analyse für die Kurzzeitbestrahlung von jeweils 5 Sekunden ist in Abbildung 58

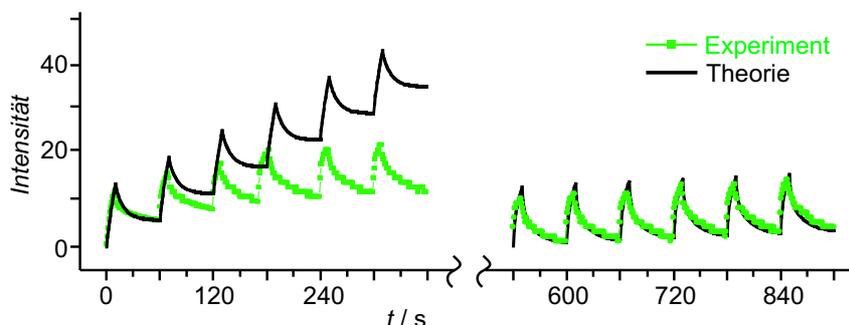


Abbildung 58: Intensität der 1. Ordnung von $\lambda = 633\text{nm}$ für mehrfache kurze Schreibzyklen mit dem blauen Laser. Die gemessene Kurve lässt sich nur dann sinnvoll anfitzen, wenn für das Material eine Erweichung angenommen wird.

gezeigt. Dabei wurden in der Simulation drei Relaxationszeiten berücksichtigt

$$G(t) = \sum_{i=1}^3 G_i \exp(-t/\tau_i). \quad (132)$$

Auf der linken Seite der Abbildung 58 wurde die Simulation an den ersten Schreibzyklus angepasst, und die weitere zeitliche Entwicklung wurde mit den so gewonnenen Parametern berechnet. Dabei zeigt sich eine zunehmende Diskrepanz zwischen den Messwerten und der Simulation. Auf der rechten Seite der Abbildung ist bei der Simulation eine zusätzliche Erweichung des Materials angenommen worden, so dass der Elastizitätsmodul E sinkt. Ferner ändern sich auch die langsamen Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 . Die für die Berechnung verwendeten Werte sind in Tabelle 10 dargestellt. Damit lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und den Messwerten erzielen, wie es mit konstanten Materialparametern nicht möglich wäre.

Zyklus	$\frac{E}{\text{GPa}}$	$\frac{G_0}{\text{GPa}}$	σ	$\frac{G_1}{G_0}$	$\frac{G_2}{G_0}$	$\frac{G_3}{G_0}$	$\frac{\tau_1}{\text{s}}$	$\frac{\tau_2}{\text{s}}$	$\frac{\tau_3}{\text{s}}$
1	1	1	0.0001	0.999	0.0008	0.0002	0.002	1	30
10	0.6							5	400

Tabelle 10: Materialparameter für die Simulation des Beugungssignals.

Im Rahmen dieses Modells kann man das Messergebnis mit einer Erweichung des Materials bei Bestrahlung mit blauem Licht interpretieren. Damit sinken die Rückstellmomente, die zu einer Relaxation führen, und die Relaxation dauert länger. Somit ist verständlich, dass die beiden größeren Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 wachsen.

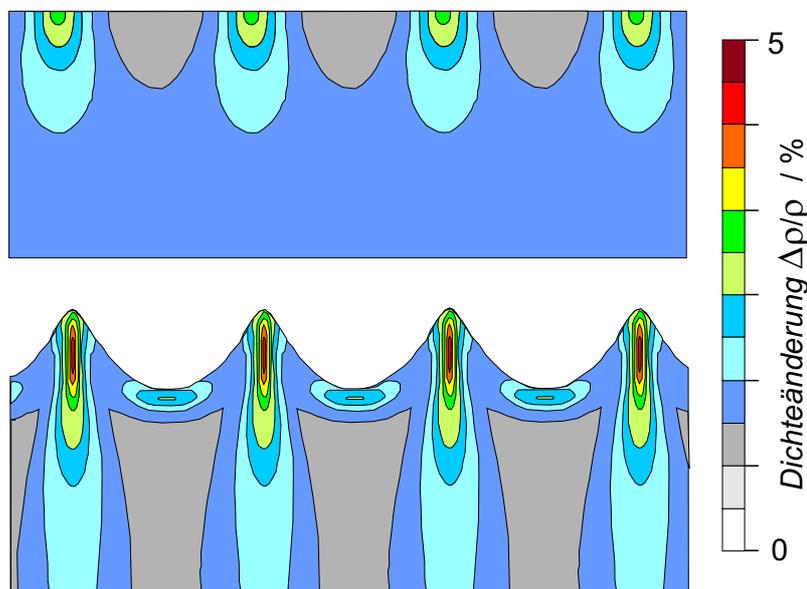


Abbildung 59: Berechnete Dichteverteilung während der Entstehung eines Oberflächengitters. Oben nach 1 Sekunde und unten am Ende des Gitterbildungsprozesses. Zuerst kommt es zu einer Dichteerhöhung nur in den Maxima, später bildet sich auch im Bereich der Oberflächenminima eine Erhöhung der Dichte aus.

Im Rahmen einer Finite-Elemente Berechnung wurde mit dem Programm Mentat die Entwicklung eines Oberflächengitters simuliert. Dabei ändert sich neben der Oberflächenform auch die Dichte im Material. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich auch die Dichte in den Tälern erhöhen kann, wie dies in Abbildung 59 beispielhaft zu sehen ist.

Eine Erweichung lässt sich auch durch eine Temperaturerhöhung erreichen, weshalb die Temperaturabhängigkeit im folgenden Abschnitt genauer untersucht werden soll.

3.11 Temperaturabhängige Einschreibung

Bei Raumtemperatur liegt man 100K unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers pDR1M ($T_g = 129^\circ\text{C}$). Häufig wird durch die leichtere Beweglichkeit bei erhöhter Temperatur eine Reaktion beschleunigt. Es ist daher von großem Interesse, die Temperaturabhängigkeit der Gitterbildung zu kennen. Die Dynamik wurde mit optischer Streuung untersucht, wobei die Gitter durch die Überlagerung von zwei gegenläufig zirkular polarisierten Strahlen geschrieben wurden. Die Probe wurde auf einem Heiztisch befestigt, wobei der optische Aufbau der gleiche war wie bei der Röntgenstreuung in Abbildung 38.

Die Grafik 60 zeigt die Entwicklung der ersten Beugungsordnung für die Streuung mit sichtbarem Licht. Der Prozess der Gitterbildung ist bei Raumtemperatur am effizientesten, ab einer Temperatur von 45°C sinkt die Gitterbildungsrate. Ferner treten zunehmend Störungen auf, die sich durch Einbrüche in der Intensitätskurve bemerkbar machen. Oberhalb von 80°C lässt sich kein Gitter mehr schreiben.

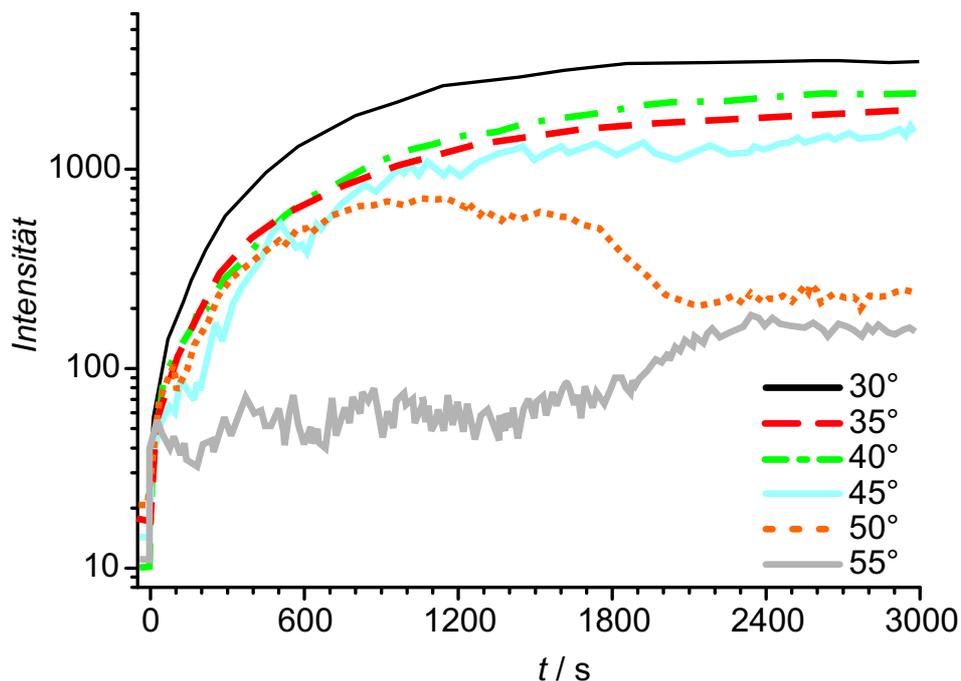


Abbildung 60: Beugungseffizienzen für rotes Licht während der Gitterbildung für verschiedene Temperaturen.

Um verschiedene Polymere mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen besser vergleichen zu können, ist es sinnvoll die Temperaturen relativ zur Glasübergangstemperatur zu messen. Dazu wird die reduzierte Temperatur T_r benutzt

$$T_r = T - T_g. \quad (133)$$

Durch die langsamere Gitterbildung steigt die notwendige Schreibzeit, bis sich die maximal erreichbare Gitterhöhe ausgebildet hat. In Abbildung 61 ist die notwendige Schreibzeit als Funktion der reduzierten Temperatur dargestellt. Die Gitterbildungszeit steigt dabei mit zunehmender Temperatur exponentiell an

$$t_{\max} = 3370\text{s} \left(1 + e^{T_r/6.3^\circ\text{C}} \right). \quad (134)$$

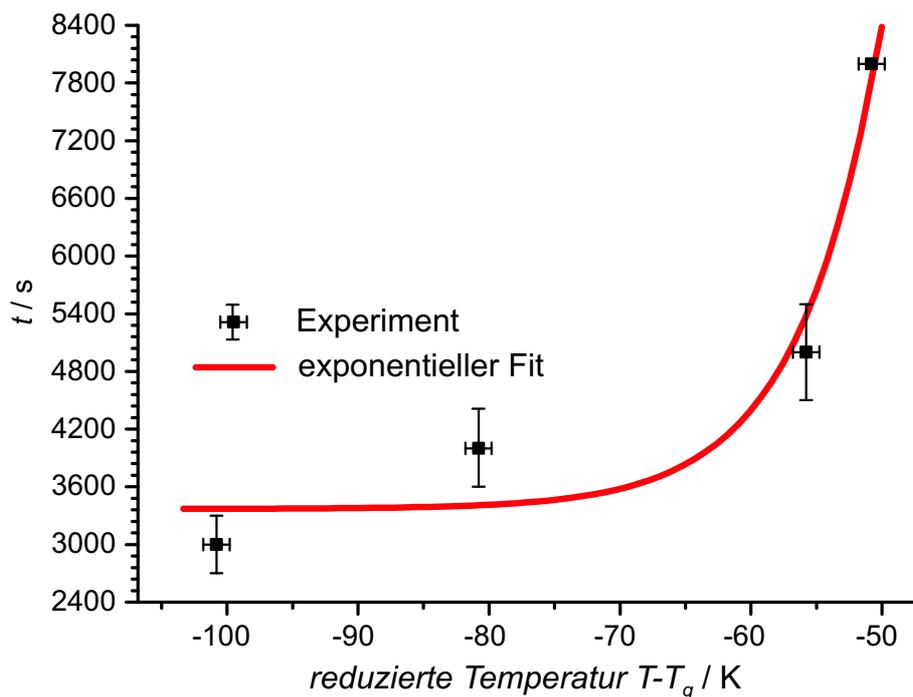


Abbildung 61: Je höher die Temperatur ist, bei der das Gitter geschrieben wird, um so langsamer ist die Gitterwachstumsgeschwindigkeit. Aufgetragen ist der Zeitpunkt, wann die Streuintensität der 1. Beugungsordnung des roten Lasers ihr Maximum erreicht.

Außerdem sinkt die maximal erreichbare Gitterhöhe, wenn die Proben­temperatur steigt. Wegen des starken Abfalls ist in Abbildung 62 der Logarithmus der maximal erreichbaren Beugungsintensität als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. Die Messwerte lassen sich gut durch eine Gerade nähern.

Alle bisherigen Experimente hat das Modell der elektrischen Gradientenkraft gut erklären können. In ihm hängt die Kraft jedoch nicht von der Temperatur ab, denn das elektrische Feld des Schreiblasers ist temperaturunabhängig. Vielmehr sollten sich die Moleküle leichter bewegen lassen, weil die Steifigkeit abnimmt.

Betrachtet man den Übergang von der cis-Konformation in die trans-Konformation, so erkennt man in Abbildung 12, dass der Übergang mit steigender Temperatur schneller erfolgt. Die Konformationsänderung selbst kann demnach nicht als Erklärung der Temperaturabhängigkeit dienen.

Eine Folge der Isomerisierung ist der erhöhte Volumenbedarf der cis-Isomere. Im Modell des Dichtegradienten führt die trans-cis-Isomerisierung zu einer lokalen Dichteänderung und damit zu

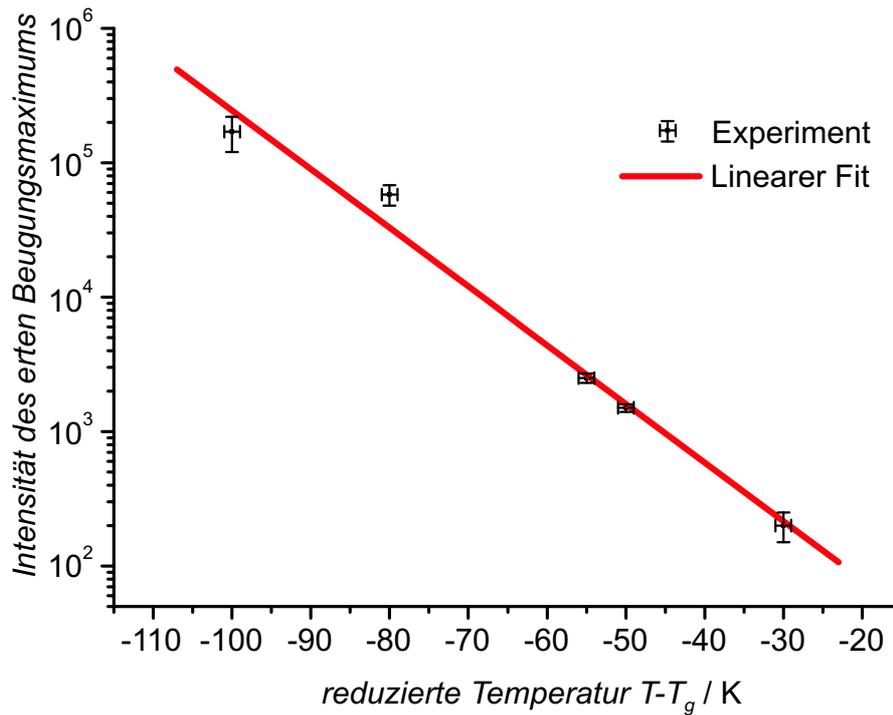


Abbildung 62: Abhängigkeit der erzielbaren Beugungseffizienz von der Temperatur.

einem Druckgradienten (siehe Kapitel 2.3). Das Modell setzt voraus, dass sich im festen Polymer durch den erhöhten Volumenbedarf ein Druck aufbaut. Mit wachsender Temperatur wird das Polymer weicher. Damit bringt es einem cis-Isomer weniger Widerstand entgegen und der Druck pro Isomerisation sinkt. Somit erfolgt nach dem Modell des Dichtegradienten eine Reduktion der Gitterbildung bei Temperaturzunahme, genau wie sie beobachtet wird.

Erhöht man die Temperatur weiter bis die Glasübergangstemperatur erreicht ist, so schmelzen auch bereits beschriebene Gitter wieder, was im nächsten Kapitel betrachtet wird.

3.12 Löschen von Oberflächenstrukturen und Selbstorganisation durch Heizen

Nachdem die Gitter bei Raumtemperatur geschrieben wurden, sind sie zeitlich überaus stabil. Auch nach mehreren Jahren weisen sie keine Veränderungen auf. Teilweise lassen sich die Oberflächengitter durch Bestrahlung auch wieder löschen (siehe Abschnitt Löschen eines Oberflächengitters im Kapitel 2.3). Im folgenden soll aber die Veränderung beim Schmelzen betrachtet werden.

Die zu löschenden Gitter wurden durch die Überlagerung von gegenläufig zirkular polarisiertem Licht bei Raumtemperatur erzeugt. Mit einem elektrisch regelbaren Heztisch wurde die Probe anschliessend erhitzt und längere Zeit bei einer konstanten Temperatur oberhalb der Glastemperatur gehalten ($T = 140^\circ\text{C}$). Um die Veränderung des Gitters zu beobachten, wurde die Intensität der Licht- oder Röntgenstreuung während des Heizens aufgezeichnet. Der typische Verlauf der Beugungseffizienz für die erste Ordnung ist in Abbildung 63 dargestellt.

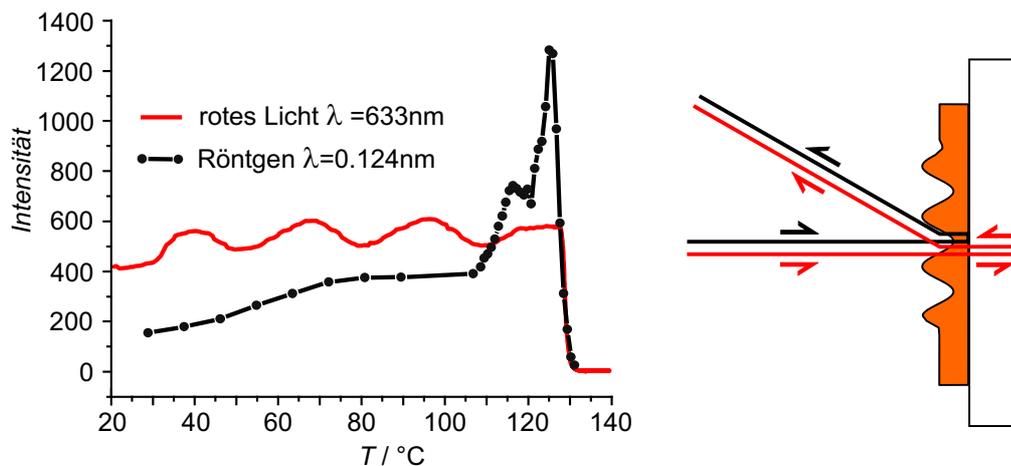


Abbildung 63: Verlauf der Röntgen- und Lichtstreuung beim Erhitzen eines Oberflächengitters. Rechts der Strahlengang des roten Laserlichts mit einer Reflexion an der Oberseite und Unterseite des Glassubstrats und anschliessender Beugung durch das Gitter.

Das Beugungssignal der Lichtstreuung zeigt während des Erwärmens eine Oszillation und verschwindet beim Erreichen der Glastemperatur. Demgegenüber steigt das Röntgenstreusignal kurz vor dem Erreichen der Glastemperatur steil an und verschwindet bei der Glastemperatur. Das Verhalten der Streuintensitäten lässt sich leicht erklären.

Die Oszillation der Lichtstreuung lässt sich durch Interferenz im sich ausdehnenden Glassubstrat erklären. Das Licht wird nur zu einem Teil direkt an der Oberfläche reflektiert. Ein weiterer Teil geht durch das Gitter und das Glassubstrat und wird schließlich an der Rückseite des Glassubstrats reflektiert, wie es in Abbildung 63 gezeigt ist. Beide Teilstrahlen überlagern sich und führen zu einem Interferenzsignal im Detektor. Bei Erwärmung dehnt sich das Glassubstrat aus, und durch die größere Laufstrecke ändert sich die Phasenverschiebung. Aus dem Abstand der Maxima lässt sich leicht der Ausdehnungskoeffizient des Glases bestimmen.

Zwischen zwei Maxima liegt eine Phasenverschiebung von 2π und ein Gangunterschied λ . Aus der Temperaturdifferenz ΔT und der Glasdicke d_{Glas} folgt der lineare Ausdehnungskoeffizient des Glases $\alpha_{\text{Glas}} = \frac{\lambda}{2d\Delta T}$. In diesem Experiment ist $\lambda = 632.8\text{nm}$, $d_{\text{Glas}} = 1\text{mm}$, $\Delta T = 30\text{K}$ und somit beträgt der Ausdehnungskoeffizient des hier verwendeten Glases $\alpha_{\text{Glas}} = 1 \cdot 10^{-5}\text{K}^{-1}$. Weil der Polymerfilm wesentlich dünner ist ($d_{\text{Film}} < 1\mu\text{m}$), kann die Ausdehnung des Films dagegen vernachlässigt werden.

Bei Annäherung an die Glastemperatur beginnt das Oberflächengitter zu schmelzen. Für die Röntgenstreuung gibt es abermals eine maximale Empfindlichkeit bei einer kleinen Gitterhöhe. Die Abbildung 46 bzw. 47 wird bei Erreichen der Glastemperatur quasi von rechts nach links durchlaufen. Beginnend bei großen Gitterhöhen und einer kleinen Streuintensität wächst das Streusignal, bis kurz vor dem endgültigen Verschwinden des Gitters, bei einer Gitterhöhe von etwa 3nm, das Beugungsmaximum der Besselfunktion erreicht wird. Schließlich verschwindet das Beugungssignal und es existiert kein Oberflächenrelief mehr.

Wird der jetzt flache Film wieder abgekühlt, so lässt sich an der gelöschten Stelle erneut ein Oberflächengitter einschreiben. Die Gitterbildungsdynamik ist dabei etwas anders, weil der Film u.a. weniger freies Volumen enthält. Der Schreib-Lösch-Prozess lässt sich aber mehrfach durchlaufen.

Eine sehr interessanter Effekt tritt auf, wenn der Film deutlich länger oberhalb der Glastemperatur erhitzt bleibt. Nachdem die Beugungssignale verschwunden sind, erscheinen sie nach längerem heizen wieder! Sowohl in der Lichtstreuung als auch in der Röntgenstreuung wurde ein erneutes Ansteigen der Intensität beobachtet, wie in Abbildung 64 dargestellt ist.

Das neu entstehende Gitter besitzt dieselbe Gitterperiode, wie das ursprüngliche Gitter. Durch den Heizprozess wird also nicht die komplette Information vernichtet, sondern es bleiben Reste erhalten, so dass durch Selbstorganisation ein neues Gitter entstehen kann.

Dieses erneute Auftreten eines Gitters wirft natürlich viele Fragen auf. Zum einen über die physikalischen Eigenschaften des Gitters. Zum anderen über den Entstehungsprozess, d. h. von welchen Parametern hängt das Wachstum ab.

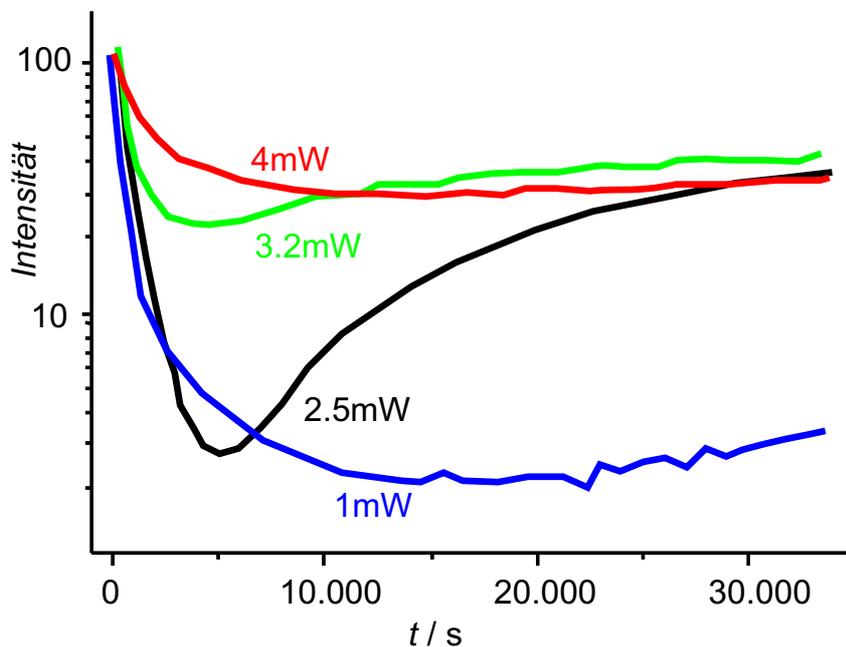


Abbildung 64: Entwicklung der Streuintensität für sichtbares Licht während des Heizens unter kontinuierlicher Bestrahlung mit rotem Licht unterschiedlicher Intensität.

Um die Gitterentstehung beobachten zu können, ist es notwendig das Gitter einem Probenstrahl auszusetzen und die Beugung zu beobachten. Bisher konnte man davon ausgehen, dass der rote Laserstrahl und die Röntgenstrahlung keinen Einfluss auf das Wachstum des Oberflächengitters haben. Das Oberflächengitter wurde einzig und allein vom blauen Schreiblaser erzeugt. Beim Gitterwachs-

tum oberhalb der Glasstemperatur spielt das rote Laserlicht eine Rolle, während die Röntgenstrahlung keinen Einfluss ausübt.

Im folgenden Experiment wurde das Gitterwachstum unter verschieden starker Bestrahlung mit rotem Laserlicht untersucht. Dazu wurde ein Oberflächengitter homogen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 632.8\text{nm}$ beleuchtet und über mehrere Stunden bei konstanter Temperatur geheizt. In Abbildung 64 zeigt sich, dass das Beugungssignal sinkt, wenn die Glasstemperatur $T_g = 130^\circ\text{C}$ erreicht wird. Bei sehr kleiner Laserleistung ($P = 1\text{mW}$) steigt die Streuintensität nach 20.000s wieder langsam an. Für höhere Laserleistungen wird ein erneuter Anstieg nach kürzerer Zeit (5.000s) beobachtet. Außerdem sinkt die Intensität bei höheren Leistungen ($P > 2.5\text{mW}$) am Beginn nicht mehr so tief ab.²⁷²

Untersucht man die nach langem Heizen entstandenen Gitter mit einem AFM, so findet sich erneut ein Oberflächengitter. Ein nur kurz erhitztes Gitter zeigt im AFM keine Struktur, wie es in der Abbildung 65 gezeigt ist.

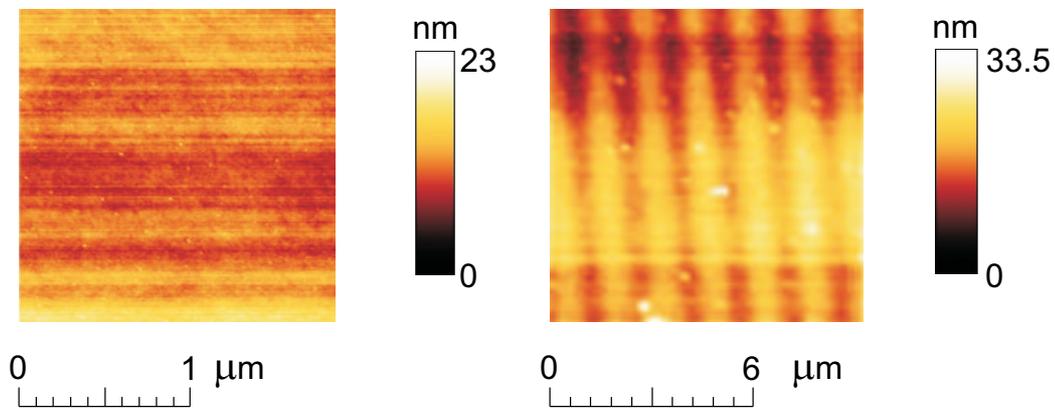


Abbildung 65: Atomkraftmikroskopisches Bild eines kurz (5000s) und eines lange (30000s) geheizten Gitters. Nach kurzem Tempnern ist das Oberflächengitter verschwunden (links). Durch Selbstorganisation entsteht ein neues Gitter mit einer Oberflächenstruktur (rechts).

Eine mögliche Erklärung der Gitterbildung ist eine Art von Kristallwachstum. Bisher wurden bei diesem Polymer keinerlei kristalline Eigenschaften beobachtet. Trotzdem ist es möglich, dass sich durch die Polymerbewegung Nachbarmoleküle zueinander orientieren. Wenn diese anfängliche Vorzugsorientierung in der Schmelze zu einem Kristallwachstum führt, so sollten in der Röntgenstreuung Beugungsmaxima erscheinen.

Um kleinste Kristalle in Oberflächennähe nachweisen zu können, wurde die Beugung unter streifendem Einfall (GID *grazing incidence diffraction*) verwendet. Dabei wird der Röntgenstrahl total reflektiert und nur eine evaneszente Welle dringt in die Probe ein. Durch den exponentiellen Abfall der Intensität trägt nur eine dünne Oberflächenschicht zum Streusignal bei

$$A \sim e^{-iqz}. \quad (135)$$

Bei einem Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.1^\circ$ dringt der Strahl nur etwa 10nm in die Probe ein, die bei konstantem Einfallswinkel um ihre Oberflächennormale ω gedreht wird. Dabei wurde in einem engen Winkelbereich Strukturreflexe gefunden, die in Abbildung 67 dargestellt sind. Aus der verwendeten

Wellenlänge der Röntgenstrahlung $\lambda = 0.1238\text{nm}$ berechnen sich die Nächste-Nachbar-Abstände d aus den Winkeln $2\theta_1 = 15.5^\circ$ und $2\theta_2 = 13.5^\circ$ nach der Bragg-Gleichung

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (136)$$

zu $d_1 = 0.46\text{nm}$ und $d_2 = 0.53\text{nm}$. Wird die Probe weiter um ihre Normale gedreht als $\omega = \pm 1^\circ$, so verschwinden die Maxima vollständig.

Die Röntgenexperimente zeigen einen Strukturreflex, der auf eine Ordnung der Polymere zurückgeführt werden kann. Es kommt also zu einer Art Kristallisation. Bei Orientierungsprozessen während der Oberflächen- oder Dichtegitterbildung entstehen wahrscheinlich "Kristallisationskeime", die dann in einer Schmelze wachsen und mit der Zeit zu einer erneuten Gitterbildung führen. Für lamellenartige Kristalle ist bekannt, dass die Schmelztemperatur von der Schichtdicke abhängt. So gibt es bis zu einer kritischen Temperatur ein Gebiet, in dem kleinste Kristalle erhalten bleiben und so als Kristallisationskeime dienen können.²⁷³

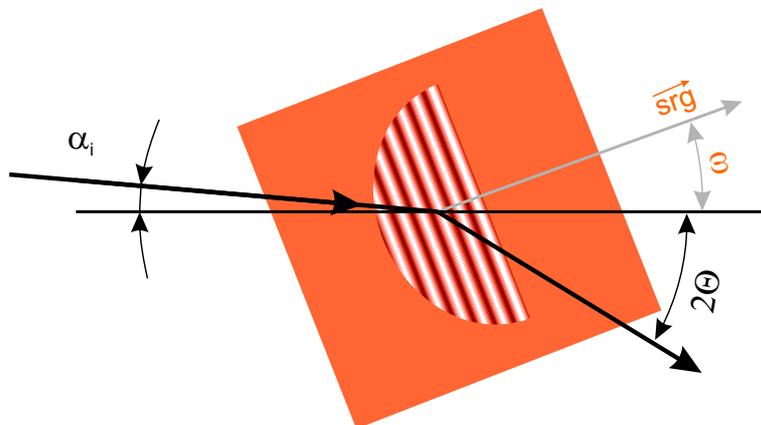


Abbildung 66: Unter streifendem Einfall wird die Geometrie in der Ebene untersucht. Die Probe wird dazu um die Probennormale ω gedreht und der Detektor um den Winkel 2Θ

Die erneute Entstehung eines Gitters beim Heizen ermöglicht vielfältige Anwendungen. Eine ehemals vorhandene und gut sichtbare Information lässt sich "verstecken" oder als spezielles Etikett verwenden, so dass es z. B. als Identifikationszeichen für ein Markenprodukt verwendet werden kann.²⁷⁴

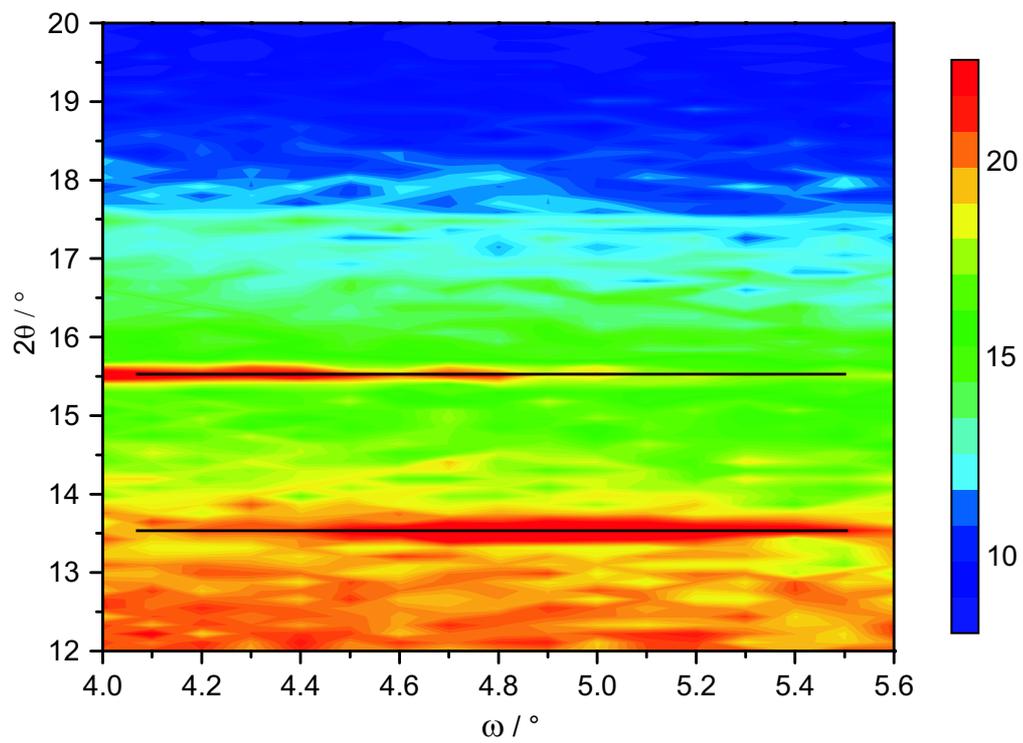


Abbildung 67: Das 2D-Röntgenstreuungdiagramm zeigt in einem engen Winkelbereich $4^\circ < \omega < 5.6^\circ$ für $2\theta = 13.5^\circ$ und $2\theta = 15.5^\circ$ eine regelmäßige Orientierung der Moleküle. Die Farbkodierung der Intensität ist rechts dargestellt.

3.13 Photoelektronenspektroskopie

Um die Entstehung der Gitterbildung zu verstehen, ist es von großem Interesse, die relative Orientierung der Moleküle zum Gitter zu kennen. Sowohl die optische Streuung als auch die Röntgenbeugung kann nur in begrenztem Umfang Aussagen über die Orientierung von Molekülen machen. Wesentlich geeigneter sind dazu spektroskopische Verfahren. Dabei sind vor allem die Polarisationspektroskopie mittels UV-Vis, infrarot (IR) oder Raman-Strahlung sowie die Photoelektronenspektroskopie zu nennen.

Während die Polarisations-UV-Vis Spektroskopie zwar eine Aussage über eine Orientierung an sich treffen kann, bleibt doch unklar, welche Moleküle oder Molekülteile zu einer Orientierung beitragen. Auf Grund der molekulspezifischen Strahlung in Form von IR- oder Raman-Strahlung sind diese beiden spektroskopischen Methoden dazu wesentlich besser geeignet. Ist die Gitterperiode wesentlich größer als die Wellenlänge, so lässt sich auch eine Ortsabhängigkeit bestimmen.^{108,198} Ein Nachteil der IR- und Raman-Spektroskopie ist, dass über die gesamte Tiefe der Probe gemittelt wird.

Einzigartig sind die molekulspezifischen und oberflächensensitiven Möglichkeiten die die Photoelektronenspektroskopie (PE, PES oder PS) bietet. Erstmals konnten im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Messungen an Oberflächengittern durchgeführt werden. Wegen des Ursprungs der Gitterbildung an der Filmoberfläche sind diese Ergebnisse besonders wertvoll für die Erklärung dieses Phänomens. Bevor die gewonnenen Resultate diskutiert werden, werden kurz die wichtigsten Eigenschaften der Messmethode erläutert.

Bei der Bestrahlung von Materie mit UV- oder Röntgenstrahlen (UPS oder XPS) werden infolge des Photoeffekts Elektronen emittiert (siehe Abbildung 69). Trifft ein Photon der Energie $E_{\text{Photon}} = h\nu$ auf ein Atom oder Molekül, so kann ein Elektron das System verlassen. Das Elektron muss dabei die Bindungsenergie E_B und Austrittsarbeit W überwinden und besitzt schließlich die kinetische Energie von

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - E_B - W. \quad (137)$$

Die Winkelverteilung der Photoelektronen ist im Allgemeinen nicht isotrop, sondern folgt häufig einer $\cos^2 \theta$ bzw. $\sin^2 \theta$ Verteilung. Eine auftretende Abweichung der idealen dipolartigen Strahlungscharakteristik kann dabei durch einen Asymmetrieparameter β berücksichtigt werden, so dass sich für den differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt

$$I(\theta) = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4a} \left[1 - \frac{\beta}{4\pi} (3 \cos 2\theta - 1) \right] \quad (138)$$

ergibt.^{275,276}

Auf Grund der großen Wechselwirkung der Elektronen mit Materie können diese nur aus einer wenige Nanometer dicken Oberflächenschicht das Material verlassen. Um die Photoelektronen nachzuweisen, muss im Vakuum experimentiert werden. Wird die Energieverteilung der Photoelektronen gemessen, so zeigen sich charakteristische Linien im Spektrum. Je nach eingestrahelter Energie E_{Photon} lassen sich die Energieniveaus der inneren (kernnahen) Elektronen oder der Valenzelektronen bestimmen. Für die 1S-Energieniveaus vom Stickstoff ($E_{B,N} \approx 400\text{eV}$) ergeben sich Verschiebungen in der Größe von max 2-3eV auf Grund der chemischen Wechselwirkung mit den Nachbaratomen.²⁷⁷ Es ist daher wesentlich günstiger Valenzelektronenspektren aufzunehmen. Für einfache Atome oder Moleküle lassen sich die Spektren quantenmechanisch berechnen. Für größere Moleküle sind diese Berechnungen jedoch sehr aufwendig und erfordern zahlreiche Näherungen.

Ausgehend von nur wenigen Energieniveaus bei atomarem Wasserstoff und Kohlenstoff wird das Spektrum bei molekularem Benzen schon deutlich linienreicher. Für gasförmiges Benzen ist eine

Zuordnung von einzelnen Maxima zu Molekülniveaus möglich, die im Energiebereich von 10eV bis 30eV liegen.²⁷⁸ Ein typisches Photoelektronenspektrum für Benzen ist in Abbildung 68 gezeigt. Betrachtet man feste Azobenzenverbindungen, so verbreitern sich die einzelnen Niveaus zu Banden. Leider sind aus der Literatur noch keine theoretischen Berechnungen für ein Azobenzen bekannt. Trotzdem lassen sich aus den Spektren allgemeine Aussagen ableiten.

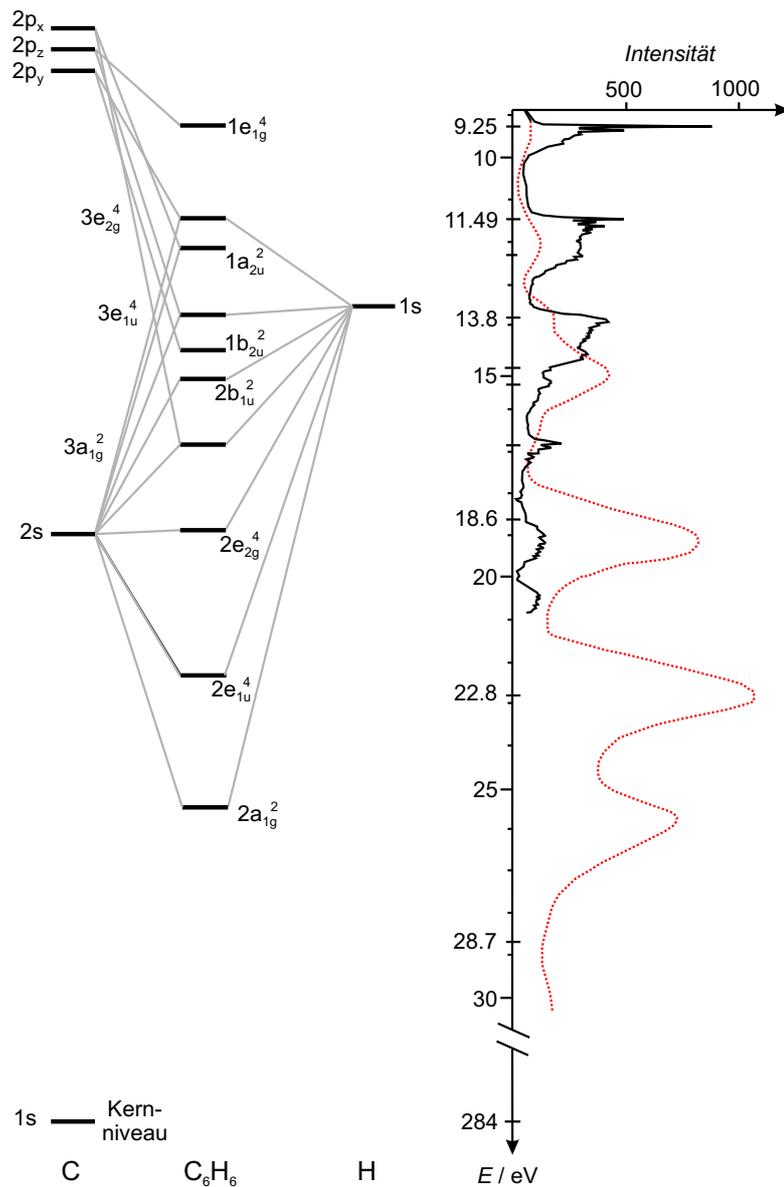


Abbildung 68: Energieniveaus für reine Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome sowie für das Benzol-Molekül. Daneben ist im selben Energiemaßstab ein XPS- (gestrichelt) und ein UPS-Spektrum (durchgezogene Linie) von Benzol gezeigt.²⁷¹

Photoelektronenspektroskopie eines Oberflächengitters

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen stellen ganz andere Anforderungen an den experimentellen Aufbau als Röntgenstreuexperimente. Beide nutzen zwar die Synchrotronstrahlung aber in unterschiedlichen Energiebereichen. An die Stelle der Röntgendetektoren treten energieauflösende Elektronendetektoren. Die in dieser Arbeit durchgeführten Röntgenstreuexperimente benötigen kein Vakuum, jedoch sind alle Probenbewegungen wegen der auftretenden Strahlung mit Motoren aus der Ferne zu bedienen. Die Photoelektronenspektroskopie muss im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden. Dazu ist die Probenkammer auszuheizen, und die Probe muss in das Vakuum geschleust werden. Die Wandung der Vakuumkammer schirmt die auftretende Strahlung komplett ab, so dass die Proben manuell bewegt werden können. Dabei ist jede Bewegung in das Vakuum zu übertragen. Abbildung 69 zeigt die in der Photoelektronenspektroskopie gängige Nomenklatur der Winkel, die anders bezeichnet werden als in der Röntgenbeugung,

In dieser Arbeit konnte das Strahlrohr PMG2 am BESSY II verwendet werden. Dieser Experimentierplatz wird vom Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie betrieben. Dort stehen mehrere Laser zur Verfügung, die eine kombinierte Laser-Synchrotronstrahlungs-Untersuchung ermöglichen. Die Probe liegt in der Ebene des Synchrotronstrahls, so dass dieser in Ringebene linear polarisiert ist. Ein rotierbares, sphärisches Gitter liefert Photonen von 20eV bis 180eV, die an einem zweiten planen Spiegel zur Probe reflektiert werden. Die Energieauflösung der Photonen beträgt $E/\Delta E = 10.000$ und der maximale Photonenfluss $n_{\text{photon}} = 2 \cdot 10^{12}/\text{s} \cdot 0.1 \text{ mA}$. In einem Akzeptanzwinkel von 4° werden austretende Elektronen mit einem semisphärischen Analysator (Omikron EA125) detektiert.

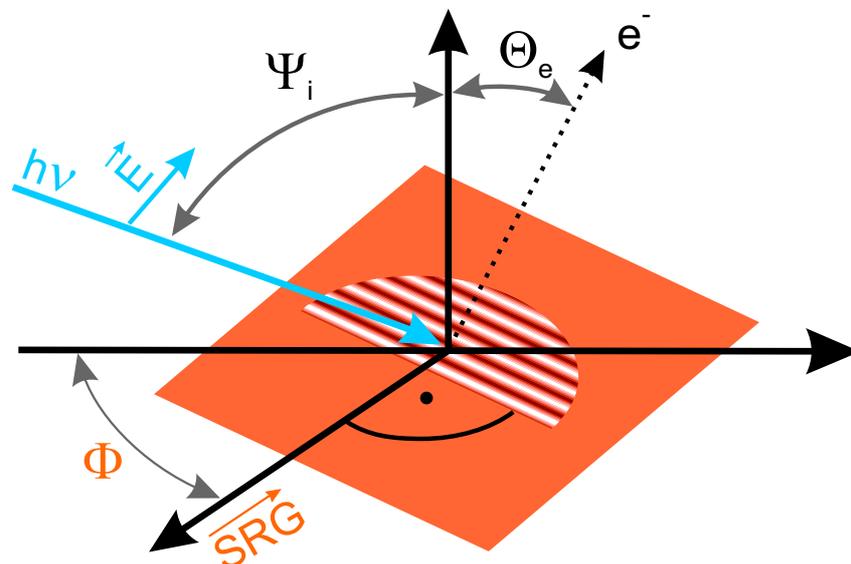


Abbildung 69: Geometrie eines Photoelektronenexperiments. Die Probe kann um ihre Oberflächennormale gedreht werden, so dass der Gittervektor mit dem einfallenden Synchrotronstrahl den Winkel Φ einschließt. Der Synchrotronstrahl selbst fällt unter dem Winkel Ψ_i auf die Probe, und die Elektronen treten unter dem Winkel Θ_e aus.

Wegen der austretenden Elektronen kann sich die Probe aufladen. Um ein leitfähiges Substrat zu erhalten, wurde Glas mit Gold oder Aluminium bedampft. Außerdem wurde nur ein dünner Poly-

merfilm von 80nm Filmdicke benutzt. Die untersuchten Gitter besaßen eine Höhe von $h_{\max} = 30\text{nm}$, eine Gitterperiode von $D = 1500\mu\text{m}$ und wurden mit zirkular polarisiertem Licht geschrieben. Das Verhältnis von Gitterhöhe zu Periodenlänge betrug $1 : 50$, so dass Geometrieeffekte in Folge von Abschattungen oder ähnlichem erst ab Einfallswinkeln größer als 88° zu berücksichtigen sind. In den folgenden Experimenten betrug der Einfallswinkel 83° .

Bei der Untersuchung mittels Synchrotronstrahlung treten häufig auch Strahlenschäden an der Probe auf. Abbildung 70 zeigt, dass die Proben bei nur kleinen Veränderungen im Spektrum der Synchrotronstrahlung ausgesetzt werden können. Lediglich bei der Position des Minimums (bei 13eV) nimmt die Intensität mit zunehmender Bestrahlungszeit leicht zu, so dass das Minimum nicht mehr ganz so ausgeprägt ist. Bei den Untersuchungen wurde darum die Bestrahlungszeit pro Probenfleck begrenzt.

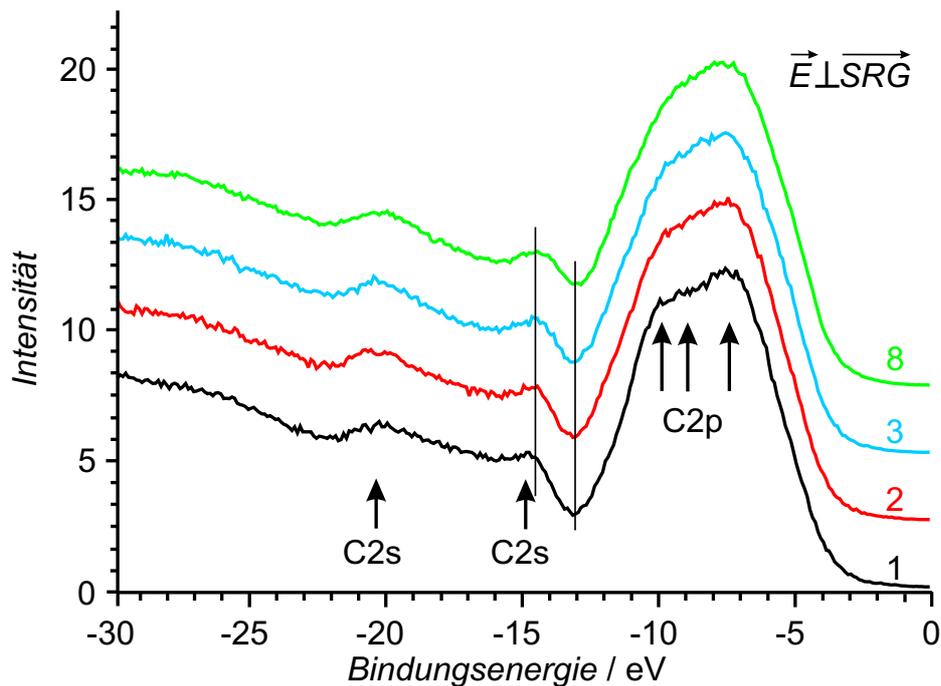


Abbildung 70: Untersuchung der Stabilität des Polymers pDR1M unter Synchrotronbestrahlung. Neben den Kurven ist die Anzahl der Spektren vermerkt, die an derselben Stelle aufgenommen wurden. Die Maxima konnten den angegebenen Kohlenstoffniveaus zugeordnet werden.

Entscheidend für die Wechselwirkung ist die Polarisationsrichtung des Synchrotronlichts. Diese liegt in der Ebene des Speicherrings, und ist somit nahezu parallel zur Probenoberfläche. Fällt der Synchrotronstrahl parallel zum Gittervektor \overrightarrow{SRG} auf die Probe, so zeigt die Polarisationsrichtung parallel zu den Gitterstegen und -tälern. Bei senkrechtem Einfall des Synchrotronstrahls zum Gittervektor zeigt die Polarisationsrichtung senkrecht zu den Bergen und Tälern (siehe Abbildung 69).

Um eine Orientierung der Moleküle bezüglich des Oberflächengitters festzustellen, muss die Probe um die Oberflächennormale gedreht werden. Für verschiedene Orientierungen des Oberflächengitters ändert sich das Photoelektronen-Spektrum charakteristisch bei einer Energie von $E_B = 13.0\text{eV}$, wie dies in Abbildung 71 gut zu erkennen ist. In dieser Grafik wurde ein Spektrum aufgenommen, bei dem die Polarisationsrichtung des Synchrotronlichts \vec{E} senkrecht zum Gittervektor \overrightarrow{SRG} steht, ein weiteres Spektrum bei dem die Probe um 90° gedreht ist (Polarisationsrichtung parallel zum Git-

tervektor $\vec{E} \parallel \vec{SRG}$) sowie an einem unstrukturierten Bereich.

Das Photoelektronenspektrum, bei dem die Polarisation des Synchrotronstrahls parallel zum Gittervektor liegt, gleicht dem Spektrum eines unstrukturierten Bereichs. Liegt die Polarisationsrichtung jedoch senkrecht zum Gittervektor, so zeigt sich bei einer Bindungsenergie von $E_B = 13.0\text{eV}$ nur eine minimale Intensität. Addiert man zu diesem Spektrum ein gaussförmiges Maximum bei $E_B = 13.0\text{eV}$ mit einer Breite von $\Delta E = 2.1\text{eV}$, so gleicht auch dieses Spektrum dem des unstrukturierten Bereichs (siehe Abbildung 71, gepunktete Linie $\dots\dots$).

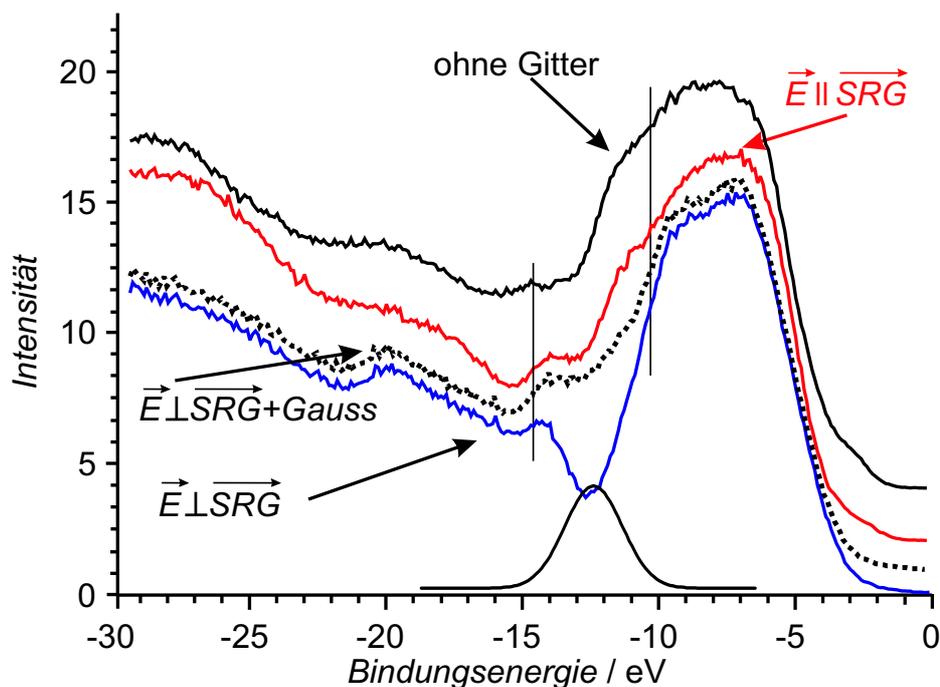


Abbildung 71: Änderung der Photoelektronen-Spektren für verschiedene Orientierungen des Oberflächengitters bezüglich des Synchrotronstrahls. Unten ein gaussförmiges Maximum bei $E_B = 13.0\text{eV}$ mit einer Breite von $\Delta E = 2.1\text{eV}$.

Betrachtet man die Molekülstruktur von pDR1M, so lassen sich die azobenzehaltigen Seitenketten am leichtesten orientieren. Leider konnte wegen des komplexen Systems noch keine Zuordnung der Energiebänder zu den einzelnen Molekülorbitalen durchgeführt werden. In Abbildung 70 ist eine Zuordnung der C2s- und der C2p-Banden zu den Maxima zu erkennen, die in Anlehnung an eine Photoelektronen-Untersuchung mit einem ähnlichen Molekül durchgeführt wurde.²⁷⁹ Zusätzlich zu den Kohlenstofflinien ist im Bereich von 10-15eV noch ein Beitrag vom Stickstoff zu erwarten.

Durch die konjugierte Stickstoff-Doppelbindung ist eine Richtung ausgezeichnet, in der sich die Elektronen leichter bewegen lassen als senkrecht dazu. Diese längliche Struktur kann bei vollständiger Orientierung einen dipolähnlichen Wirkungsquerschnitt aufzeigen.²⁸⁰ Das heißt, für eine Photoelektronenemission muss die Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung parallel zur Orientierung der Azobenzene sein. In einer ersten Vereinfachung gibt es drei mögliche Vorzugsorientierungen des Azobenzens, die zu verschiedenen Abhängigkeiten in den Photoelektronenspektren führt.

Die Azobenzene stehen senkrecht zur Oberfläche: Aus Symmetriegründen sollte sich bei dieser Anordnung keine Änderung des Photoelektronen-Spektrums ergeben, wenn die Probe um ihre Normale gedreht wird. Dies steht im Widerspruch zu den Messergebnissen.

Die Azobenzene liegen parallel zur Oberfläche und senkrecht zum Gittervektor: Es gäbe eine leichtere Anregung, wenn das Licht mit einer Polarisation senkrecht zum Gittervektor einfällt. Das wurde nicht beobachtet.

Die Azobenzene liegen parallel zur Oberfläche und parallel zum Gittervektor: Bildlich gesprochen "hängen" die Azobenzene von den Bergen herab. Für eine Anregung müsste der Polarisationsvektor parallel zum Gittervektor ausgerichtet sein. Genau dies wird in den Photoelektronenspektren beobachtet. Eine maximale Intensität wird bei $E_B = 13\text{eV}$ gemessen, wenn die Polarisation des Synchrotronstrahls parallel zum Gittervektor zeigt.

Sollte es sich um ein Minimum in der Anregung handeln, so darf sich das Photoelektronenspektrum auch bei Rotation des Elektron-Analysatorwinkels Θ nicht ändern, wenn die Polarisationsrichtung senkrecht zum Gittervektor zeigt. Die Messung dazu ist in der Grafik 72 zu erkennen.

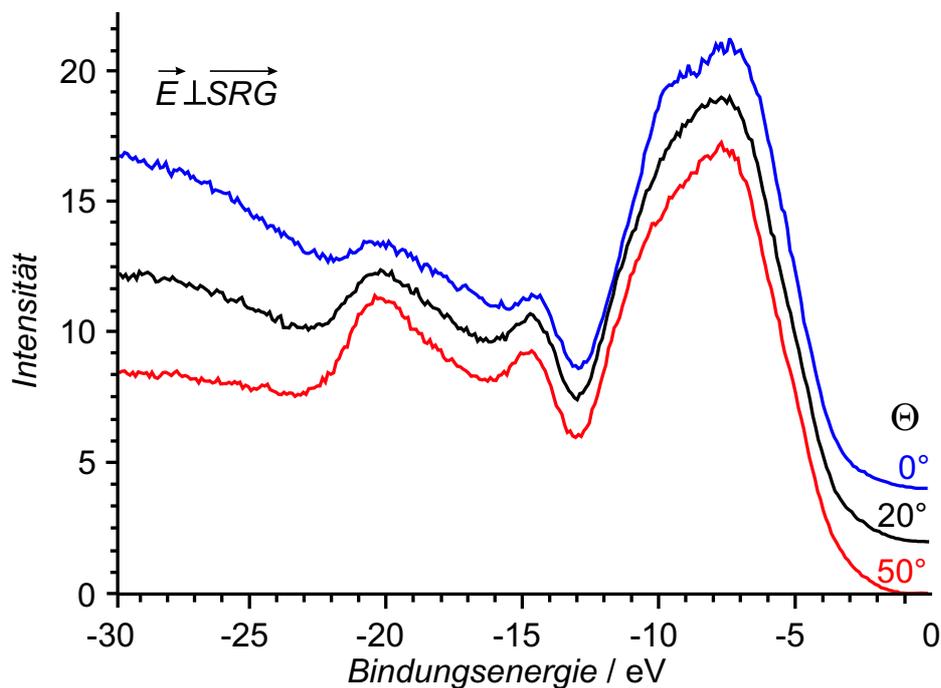


Abbildung 72: Photoelektronen-Spektren als Abhängigkeit vom Winkel Θ des Elektronendetektors.

Wird der Analysator aus der Normale ($\Theta = 0^\circ$) weiter in Richtung zur Probenoberfläche gedreht, so bleibt das Minimum bei $E_B = 13\text{eV}$ in den Spektren erhalten. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass auf Grund der Vorzugsorientierung eine vorhandene Energiebande aus Geometrie Gründen nicht angeregt werden kann.

Auf Grund der Photoelektronenspektren können wir den Schluss ziehen, dass die Azobenzene an der Oberfläche in eine Richtung orientiert sind. Dies ist überraschend, denn durch das Schreiben mit zirkular polarisiertem Licht gibt es keine Vorzugsrichtung, zu der sich die Seitenketten orientieren sollten (siehe Abbildung 51). Unter der Annahme, dass die Photoelektronen bei 13eV ihren Ursprung in der Stickstoff-Doppelbindung haben und diese eine Dipolcharakteristik aufweist, so folgt daraus, dass die Seitenketten parallel zum Gittervektor \vec{SRG} orientiert sind.

4 Diskussion der Ergebnisse

Die Entstehung von Oberflächengittern in Polymeren konnte erfolgreich mit verschiedenen Untersuchungsmethoden verfolgt werden. Dazu wurde die Gitterbildung am glasartigen Polymer pDR1M untersucht, das in den Seitenketten ein gebundenes, photoaktives Azobenzol enthält. Mit hochauflösender Röntgenstreuung, Lichtstreuung, Atomkraftmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie wurde der Gitterbildungsprozess während verschiedener Stadien des Wachstums analysiert. Die Dynamik der Bildung von Oberflächengittern wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal mit Röntgenstreuungsmethoden untersucht. Dabei gelang es, das Wachstum des Gitters am Speicherring für Synchrotronstrahlung in-situ zu untersuchen. Damit war die Beobachtung der Bildung von polymeren Oberflächengittern mit einer Subnanometer Auflösung möglich. Parallel dazu wurde die Streutheorie für die Strahlung mit sichtbarem Licht und mit Röntgenlicht an Oberflächengittern und Dichtegittern weiterentwickelt. Somit konnten die gewonnenen Streusignale den entsprechenden Gittern zugeordnet werden.

Ausgangspunkt für die Gitterbildung ist die trans-cis-Isomerisierung des Azobenzols, die durch das eingestrahlte Licht ausgelöst wird. Die Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop haben gezeigt, dass die Gitterbildung ein lokaler Prozess ist. Benachbarte Bereiche wachsen mit verschiedenen Geschwindigkeiten und führen zu Schwankungen in der mittleren Höhe während der Gitterentstehung.

Wegen der kürzeren Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Vergleich zu sichtbarem Licht ist die Röntgenstreuung für Gitterhöhen unterhalb von 10nm besonders empfindlich. Bislang wurde die Bildung von Oberflächengittern in-situ nur mit optischen Streumethoden untersucht, die vornehmlich bei Höhen oberhalb von 5nm sensitiv sind. Die gleichzeitige Streuung von sichtbarem Licht und Röntgenlicht ermöglichte einen konsistenten Anschluss der gewonnenen Röntgenmessungen an Ergebnisse, die aus den Streuexperimenten mit sichtbarem Licht erzielt wurden. Damit lässt sich die Dynamik der Gitterbildung vom Subnanometerbereich bis zur gegenwärtig maximal herstellbaren Gitterhöhe von einigen hundert Nanometern verfolgen.

Ein weiterer Vorteil der kurzen Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist das Auftreten von vielen Beugungsordnungen, die sich gleichzeitig aufzeichnen lassen. Während bei der Streuung mit sichtbarem Licht nur die erste Beugungsordnung erscheint, weil für alle höheren Ordnungen die Bragg-Bedingung (Gleichung 34) nicht zu erfüllen ist ($\lambda_{\text{vis}} \lesssim D \approx 1000\text{nm}$), so sind in der Röntgenstreuung viele Beugungsordnungen zugänglich ($\lambda_{\text{x-ray}} \lll D$). Erstmals konnte somit durch Streuung von Synchrotronstrahlung die Dynamik der Gitterbildung bis zur 9. Beugungsordnung gemessen werden. Damit konnte die Gitterbildungsgeschwindigkeit beim Schreiben mit verschiedenen Polarisierungen bestimmt werden. Um ein Oberflächengitter zu bilden, müssen sich die Moleküle in Richtung des Gittervektors bewegen. Eine Überlagerung von zwei s-, zwei p- oder zwei gegenläufig zirkular polarisierten Strahlen liefert verschiedene Gradienten des elektrischen Feldes in die Bewegungsrichtung der Polymere. Die Geschwindigkeit der Gitterbildung wächst, wenn der Gradient des elektrischen Feldes steigt. Das Gradientenkraftmodell sagt genau dies vorher und kann zumindest in diesem Punkt bestätigt werden. Das Modell, das die Gitterbildung mit einem Druckgradienten erklärt, enthält keine Polarisationsabhängigkeiten und kann dieses Messergebnis nicht erklären.

Durch die Anwendung der Streutheorie auf die Streuung an einem Oberflächen- und einem Dichtegitter konnte gezeigt werden, dass lokale Dichteerhöhungen zu einem funktional anderen Streubeitrag in der Röntgenstreuung führen als eine Oberflächenmodulation. Mittels Simulation lassen sich die mit Synchrotronstrahlung gewonnenen Streukurven berechnen. Damit können die Streuintensitäten und auf einen Beitrag vom Oberflächengitter und einen zweiten Beitrag vom Dichtegitter aufgeteilt werden. Für große Filmdicken ($d \gtrsim 100\text{nm}$) konnte erstmals die gleichzeitige Bildung eines Oberflächengitters und eines Dichtegitters nachgewiesen werden.

An der Universität Potsdam wurde ein optisches Labor zur Herstellung von Oberflächengittern errichtet. In diesem können Streuexperimente mit sichtbarem Licht bei der Gitterbildung durchgeführt werden. Ein beheizbarer Probenstisch ermöglicht darüber hinaus in-situ Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Neben der temperaturabhängigen Gitterbildung konnten damit auch Prozesse oberhalb der Glasstemperatur untersucht werden, bei denen Gitter gelöscht werden und durch Selbstorganisation wieder entstehen.

Unter pulsartiger Bestrahlung konnte eine zeitliche Änderung der viskoelastischen Eigenschaften des Polymers beobachtet werden. Die Gitterbildungseffizienz hängt neben der Gesamtenergie auch davon ab, ob sie kontinuierlich oder in Pulsform eingestrahlt wird. Mit dem Einschalten des Lichts erfolgt eine elastische Reaktion, und mit zunehmender Bestrahlungszeit erweicht das Material, so dass schließlich auch eine plastische Verformung stattfindet. Unterschreitet die Pulsdauer einen Schwellenwert von $t \approx 2 - 3$ s so findet keine Gitterbildung mehr statt. Bei längeren Pulsdauern sinkt die Viskosität des Polymers mit zunehmender Pulszahl (Abbildung 58). Die Experimente mit pulsartiger Bestrahlung zeigen sehr deutlich, dass bei der Gitterbildung mehrere Prozesse beteiligt sind, die mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ablaufen.

Das Modell der Gradientenkraft kann eine Änderung der Materialeigenschaften des Polymers nicht erklären. Im Rahmen des viskoelastischen Modells wurden Simulationen mittels Finite-Elemente-Berechnungen durchgeführt. Dabei wurde die Gitterbildung für verschiedene Materialeigenschaften berechnet, was neue Aussagen zur Entstehung von Oberflächengittern und Dichtegittern ermöglichte. Um eine Bewegung 100K unterhalb der Glasstemperatur zu ermöglichen, muss ein Viskositätsabfall um 3 Größenordnungen angenommen werden. Die gemessenen Streukurven lassen sich simulieren, wie es Abbildung 58 zeigt, wobei eine Plastifizierung des Polymers während wiederholter pulsartiger Bestrahlung erfolgt.

Bei der Entstehung eines Oberflächengitters in pDR1M kommt es zu einer periodischen Dichteänderung. Sowohl im Bereich der Gittermaxima als auch in den Gitterminima kann sich die Dichte erhöhen, wie es in der Simulation von Abbildung 59 zu sehen ist. Die bei der Röntgenstreuung beobachtete Entstehung eines Dichtegitters lässt sich somit auch theoretisch erklären.

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf die Entwicklung des Oberflächengitters. Mit zunehmender Temperatur sinkt sowohl die Bildungsgeschwindigkeit als auch die maximal erreichbare Gitterhöhe. Oberhalb von 55°C lassen sich in pDR1M keine Gitter mehr einschreiben. Bislang gibt es noch keine theoretischen Modelle, die eine Temperaturabhängigkeit explizit berücksichtigen. In einem weicheren Polymer sollten sich die Moleküle leichter bewegen lassen. Somit würde bei gleicher Krafteinwirkung sogar ein höheres Gitter bei einer Temperaturzunahme entstehen.

Ein fertig geschriebenes Oberflächengitter lässt sich durch kurzzeitiges Erhitzen über die Glasstemperatur des Polymers löschen. Dabei sinkt die Gitterhöhe bis die Oberfläche wieder eben ist. Wegen der großen Empfindlichkeit der Röntgenstreuung für kleine Gitterhöhen kann die Einebnung im Endstadium untersucht werden. Nach dem Löschen kann in dem Polymerfilm erneut ein Gitter bei Raumtemperatur geschrieben werden.

Wird ein fertig geschriebenes Oberflächengitter für längere Zeit einer Temperatur ausgesetzt, die größer ist als die Glasstemperatur, so kommt es durch Selbstorganisation zu einer erneuten Gitterbildung. Die physikalische Ursache dieser erneuten Gitterbildung ist noch nicht aufgeklärt. Die Neuentstehung findet nur statt, wenn das Oberflächengitter zuvor eine Mindesthöhe hatte und während des Heizens mit rotem Licht bestrahlt wurde. Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop zeigen, dass sich auch bei dem neuen Gitter eine Oberflächenmodulation ausbildet. Durch Röntgenstreuuntersuchungen unter streifendem Einfall (GID) konnte eine Nahordnung der Moleküle im Gitter nachgewiesen werden, wie man sie in flüssigkristallinen Filmen findet.

Um die theoretischen Modelle zur Entstehung von Oberflächengittern zu verbessern ist es not-

wendig die Orientierung der Moleküle zu kennen. Dazu wurden photoelektronenspektroskopische Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung an Oberflächengittern durchgeführt. Die extreme Oberflächenempfindlichkeit dieser Messmethode ermöglicht erstmalig Aussagen über eine Orientierung der Moleküle an der Oberfläche des Gitters.

Bei einem Gitter, das mit zwei gegenläufig zirkular polarisierten Strahlen geschrieben wurde, zeigte sich eine ausgeprägte Ausrichtung der Moleküle. Die Seitenketten des Polymers liegen dabei parallel zum Gittervektor und zeigen somit von den Bergen des Oberflächengitters herab. Die über die gesamte Tiefe des Materials mittelnenden Ergebnisse der Ramanspektroskopie zeigten demgegenüber eine ortsabhängige Ausrichtung der Moleküle, je nach Position im Gitter. Dies steht im Gegensatz zu einer ausgeprägten Molekülorientierung an der Oberfläche, die bei der Photoelektronenspektroskopie beobachtet wurde. Hier bedarf es weiterer Untersuchungen, um die Ergebnisse deuten zu können.

Zur Erklärung aller beobachteten Messergebnisse soll hier ein erweitertes Modell aufgestellt werden. Es betrachtet die Gitterbildung als einen Mehrstufenprozess, der nacheinander und mit unterschiedlichen Zeitkonstanten abläuft.

Bei der trans-cis-Isomerisierung des Azobenzens kommt es zu einer Volumenzunahme. Der damit auftretende Impuls kann auf benachbarte Moleküle übertragen werden, und durch einen Rückstoßeffekt kann eine Bewegung in die entgegengesetzte Richtung erfolgen. Die Fortbewegung ist um so größer, je steifer das umgebende Polymer ist. Ist das umgebende Polymer weicher, so wird weniger Impuls übertragen und die Gitterbildung erfolgt schlechter und es lässt sich das beobachtete Temperaturverhalten erklären.

Mit der Absorption eines Photons wird dem System Energie zugeführt, wobei die übertragene Energiemenge ausreicht, um eine Isomerisierung von der trans-Konformation in die cis-Konformation durchzuführen. Außerdem kommt es zu einer gerichteten Bewegung des gesamten Moleküls. Die Gitterbildung erfolgt in folgenden Stufen:

1. Ein trans-Azobenzol absorbiert ein Photon.
2. Das Azobenzol wechselt in die cis-Konformation. Dabei vergrößert sich das Volumen. Die Drehung der Benzolgruppe am Ende der Seitenkette wird durch das elektrische Feld festgelegt.
3. Die gerichtete Volumenzunahme führt zu einem Impulsübertrag mit den benachbarten Molekülen in Richtung des elektrischen Feldes.
4. Durch einen Rückstoßeffekt bewegt sich die Seitenkette, in der das Photon absorbiert wurde, in Polarisationsrichtung.
5. Über die Bindung der Seitenkette an die Hauptkette wird das Molekül verformt.
6. Die überschüssige Energie wird an die Umgebung abgegeben, die sich dadurch lokal kurzfristig erwärmt. Das Azobenzol bleibt weiterhin in der cis-Konformation.
7. Durch die Erwärmung wird das Polymer weicher.
8. Die Verformungsenergie (5.) wird abgebaut und das gesamte Molekül folgt dabei im Mittel der Bewegungsrichtung, die durch den 2. Schritt vorgegeben wurde.
9. Das Azobenzol wechselt in die trans-Konformation.
10. Das System gibt den Rest der überschüssigen Energie ab.
11. Durch die langsame Vorwärtsbewegung entlang des Gittervektors richten sich die Seitenketten parallel zum Gittervektor aus.

In diesem Modell kommt es zu einer anderen Orientierung der Seitenketten, als es das angular-hole-burning Modell vorhersagt. Bei letzterem erfolgt eine Orientierung vorzugsweise senkrecht zum elektrischen Feldvektor. Es ist jedoch leicht vorstellbar, dass die Moleküle verstärkt an der Oberfläche einem Materialfluss unterliegen, während sie in den tiefer liegenden Schichten vorzugsweise eine Reorientierung mit vermindertem Materialfluss erfahren. Dies kann dann sowohl die starke Ausrichtung der Seitenketten in der Oberfläche erklären, wie sie in der Photoelektronenspektroskopie beobachtet wurde, als auch die ortsabhängige Ausrichtung senkrecht zum elektrischen Feldvektor, wie sie in der polarisierten Ramanspektroskopie nachgewiesen wurde. Eine Gitterbildung erfolgt nur, wenn der elektrische Feldvektor parallel zum Gittervektor liegt. Die aktive Ausrichtung der Seitenketten durch den Materialfluss konkurriert damit mit der Deaktivierung durch das angular-hole-burning Modell. Um hier weitere Vorhersagen machen zu können ist es erforderlich, dass für obiges Stufenmodell quantitative Berechnungen durchgeführt werden. Dazu ist die Bewegung der Moleküle über statistische Prozesse zu simulieren, was im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich war.

Während das Modell der elektrischen Gradientenkraft die Kraft direkt an das elektrische Feld koppelt (siehe Abschnitt 2.3), wird in diesem Modell nur die Richtung der Kraft mit dem elektrischen Feldes verknüpft. Die Kraft selbst entspringt einem Rückstoß durch einen Impulsübertrag, wie er aus der Mechanik bekannt ist. Nur wenn der Impuls über ein starres System übertragen werden kann, bewegt sich das Molekül vorwärts. Dieses Modell kann damit erstmalig qualitativ sowohl die temperaturabhängigen Messungen erklären, als auch die Geschwindigkeitsabhängigkeit für die verschiedenen Polarisierungen des schreibenden Lasers.

5 Ausblick

Die Entstehung von Oberflächengittern ist sehr komplex und konnte auch durch diese Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Bislang ist es noch nicht gelungen, die makroskopischen Materialeigenschaften zufrieden stellend auf molekulare Prozesse zurückzuführen. So ist es weiterhin unbekannt, wie sich nach der Absorption eines Photons in einem Azobenzol die Viskosität lokal in der Polymerkette und in den benachbarten Polymeren ändert. Die zeitaufgelösten Messungen bei Bestrahlung mit Lichtpulsen weisen aber einen Weg zur Lösung des Problems. Hier ist es wünschenswert, künftig Untersuchungen mit besserer Orts- und Zeitauflösung durchzuführen.

Als weitere wichtige Experimente für die Klärung des Phänomens sind temperaturabhängige Messungen zu nennen. Diese sollten zu tieferen Temperaturen als die Raumtemperatur gehen. Bislang sank die Gitterbildungsgeschwindigkeit, wenn die Temperatur zunimmt. Der Temperaturverlauf wurde bisher aber nur bis zur Raumtemperatur bestimmt, so dass ein weiterer Anstieg zu tieferen Temperaturen zu erwarten ist. Ein Ende des Gitterwachstums bei einer bestimmten Temperatur kann somit weitere Informationen über den Mechanismus der Molekülbewegung liefern.

Für die in-situ Röntgenstreuntersuchungen wäre eine schnellere CCD-Kamera wünschenswert. Damit ließe sich die Dynamik auf kurzen Zeitskalen verfolgen, wie sie zur Zeit nur mit Lichtstreuung möglich ist. Völlig neue experimentelle Möglichkeiten eröffnet natürlich ein Röntgenlaser, wie er z. B. als X-ray FEL (*freie Elektronen Laser*) am DESY geplant ist. Mit der höheren Intensität ließen sich Pump-and-Probe Experimente durchführen. Außerdem wäre damit eine Orts- und Zeitauflösung möglich, die heute aus Intensitätsgründen nicht durchführbar ist.

Naturgemäß lassen sich mit der Photoelektronenspektroskopie nur Aussagen über die chemische Zusammensetzung, die Energiebandstruktur und die Orientierung der Moleküle an der Probenoberfläche machen. Die bisherigen Ergebnisse stehen im Kontrast zu Untersuchungen, die mittels Polarisationspektroskopie gewonnen wurden. Das Verfahren liefert über die gesamte Tiefe gemittelte Orientierungen, die mit den Orientierungen an der Oberfläche nicht korrespondieren. Darum wäre es lohnend, die Photoelektronenspektroskopie auf Gitter, die mit verschiedenen Polarisationsrichtung geschrieben wurden, auszuweiten. Ferner sind auch hier Untersuchungen zu verschiedenen Stadien der Gitterbildung durchzuführen. Schließlich wäre natürlich auch eine in-situ Untersuchung, mit der sich die Orientierung der Seitenketten verfolgen lässt, erstrebenswert. Ferner wäre es wünschenswert, auch in der Photoelektronenspektroskopie eine Ortsauflösung zu erhalten.

Es wäre überaus informativ, wenn man die Bewegung einzelner Moleküle verfolgen könnte. Dazu müssten einige Polymere mit einem kleinen Marker versehen werden, der sie (über Fluoreszenz) sichtbar macht. Bislang scheiterten diese Experimente aus verschiedenen technischen Gründen. Es ist aber in naher Zukunft mit erfolgreichen Ergebnissen zu rechnen.

Auch für den theoretischen Teil gibt es noch viele ungelöste Fragen. So ist zu klären, wie die Absorption eines Photons die lokalen mechanischen Eigenschaften eines Moleküls verändert. Insbesondere der Einfluss der Isomerisierung muss eine Berücksichtigung finden. Dabei sind viele Größenordnungen sowohl in der Zeit als auch in den Raumdimensionen zu betrachten. Schließlich sind quantitative Berechnung notwendig, mit denen sich die dynamischen Messergebnisse erklären lassen.

Ferner ist die Oberflächengitterbildung für verschiedene Polymere zu untersuchen. Die chemische Zusammensetzung der Polymere spielt für den Prozess eine entscheidende Rolle. Hier sind bislang lediglich erste allgemeine Abhängigkeiten von der Kettenlänge, dem gesamten Molekulargewicht, dem Dipolmoment und der allgemeinen Struktur (amorph-flüssigkristallin) bekannt. Die durch ein einzelnes Photon übertragene Energie wird bislang nur wenig effektiv für die Fortbewegung eines Moleküls genutzt. Durch geeignete Veränderungen sollten einige Größenordnungen in der Gitterbildungsgeschwindigkeit gewonnen werden können.

6 Zusammenfassung

In festen azobenzehaltigen Polymeren wurde bei Bestrahlung mit blauem Licht ein makroskopischer Materialtransport beobachtet. Durch die Interferenz zweier kohärenter Lichtstrahlen lässt sich eine periodische Intensitäts- oder Polarisationsänderung erzeugen, die zu einer Oberflächengitterbildung führt. Obwohl die trans-cis-Isomerisation als notwendige Voraussetzung seit längerem bekannt ist, konnte noch kein theoretisches Modell erstellt werden, mit dem sich alle beobachteten Effekte der Gitterentstehung erklären lassen.

Bislang wurde die Gitterbildung durch Streuung mit sichtbarem Licht untersucht. Um neue Erkenntnisse zu erhalten, wurden Röntgenstreuexperimente durchgeführt. Die Röntgenstrahlung besitzt gegenüber dem sichtbaren Licht eine vielfach kürzere Wellenlänge, wodurch sie wesentlich empfindlicher für kleine Gitterhöhen ist. Hochauflösende Röntgenstreuexperimente mit Synchrotronstrahlung ermöglichen somit die Messung von Gitterhöhen mit einer Auflösung im Subnanometerbereich.

Um die Dynamik der Gitterentstehung zu verfolgen, wurde am Speicherring für Synchrotronstrahlung ein Gitterschreibaufbau errichtet. Damit konnte erstmals in dieser Arbeit die Gitterbildungsgeschwindigkeit in-situ simultan mit Röntgen- und Lichtstreuung untersucht werden. Mit wachsender Gitterhöhe zeigen beide Streusignale einen verschiedenen Verlauf. Die gleichzeitige Nutzung der Licht- und Röntgenstreuung ermöglicht eine nahtlose Verfolgung der Gitterbildung vom Anfangs- bis zum Endstadium.

Mit Hilfe einer speziellen Anpassung der Röntgenstreutheorie konnten sehr gute Übereinstimmungen von theoretischen Berechnungen mit den Messergebnissen erzielt werden. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass sich zeitgleich mit einem Oberflächengitter auch ein Dichtegitter entwickelt. Durch die Trennung beider Streuanteile ließ sich die Dynamik der Strukturentstehungen bestimmen.

Für verschiedene Polarisationsrichtungen des einfallenden Laserlichts konnte die Dynamik der Gitterbildung bestimmt werden. Am schnellsten bilden sich Gitter bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht, gefolgt vom Schreiben mit p-Polarisation. Mit s-polarisiertem Licht bildet sich nur sehr langsam eine schwache Gitterstruktur. Für die Gitterbildung muss der elektrische Feldvektor des schreibenden Lasers in die Bewegungsrichtung der Polymere zeigen.

An der Universität Potsdam wurde ein Optiklabor aufgebaut, an dem die Dynamik der Gitterbildung mittels Lichtstreuung untersucht wurde. Bei Bestrahlung mit mehreren Lichtpulsen konnte eine Erweichung des Polymers nachgewiesen werden. Damit ließ sich ein viskoelastisches Modell zur Berechnung der Gitterentstehung verbessern und mit Finite-Elemente-Berechnungen konnte die Entwicklung eines Dichtegitters unterhalb der Oberfläche simuliert werden.

Ferner wurde die Gitterentstehung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Bildungseffizienz und außerdem nimmt die maximal erreichbare Gitterhöhe ab. Wird ein fertig geschriebenes Oberflächengitter erwärmt, so verschwindet das Oberflächenrelief beim Erreichen der Glastemperatur. Beim gleichzeitigen Bestrahlen mit rotem Licht und langdauerndem Tempern oberhalb der Glastemperatur lässt sich im amorphen pDR1M eine Selbstorganisation induzieren. Dabei verschwindet zuerst ein vor dem Heizen vorhandenes Oberflächengitter und es bildet sich nach mehreren Stunden ein neues Gitter heraus. Mittels Röntgenbeugung unter streifendem Einfall ließ sich an diesen Gittern eine Nahordnung nachweisen, wie sie bei Flüssigkristallen auftritt.

Des Weiteren konnte erstmals mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie die molekulare Orientierung an der Oberfläche eines Oberflächengitters nachgewiesen werden. Die Bewegungsursache kann auf einen Impulsübertrag während der Isomerisierung zurückgeführt werden, während die Bewegungsrichtung durch den elektrischen Feldvektor festgelegt wird. Die Theorie der Gitterentstehung konnte verbessert werden.

Publikationsliste

Veröffentlichungen in Journalen

O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, L. F. Chi, P. Rochon, A. L. Natansohn, Atomic force microscopy inspection of the early state of formation of polymer surface relief gratings, *Applied Physics Letters*, **78** (2001), 2357-2359

O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, P. Rochon, A. Natansohn, Formation and dynamics of polymer surface relief gratings, *Applied Surface Science*, **182** (2001), 272-279

O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, K. Finkelstein, Investigation of material flow on instrubing a polymer surface grating probing X-ray and VIS light scattering, *Colloids and Surfaces*, **198-200** (2002), 107-111

T. M. Geue, M. G. Saphiannikova, O. Henneberg, U. Pietsch, Formation mechanism and dynamics in polymer surface gratings, *Physical Review E*, **65** (2002), 052801

T. Geue, O. Henneberg, U. Pietsch, X-ray Reflectivity from Sinusoidal Surface Relief Gratings, *Cryst. Res. Technol.*, **37** (2002), 770-776

Th. Geue, O. Henneberg, J. Grenzer, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, K. Finkelstein, Formation of a buried density grating on thermal erasure of azobenzene polymer surface gratings, *Colloids and Surfaces*, **198-200** (2002), 31-36

O. Henneberg, Th. Geue, U. Pietsch, X-ray and VIS light scattering from light-induced polymer gratings, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36** (2003), A241-A244

B. Stiller, P. Karageorgiev, A. Buchsteiner, Th. Geue, O. Henneberg, L. Brehmer, A. Natansohn, O. Hollricher, Using Light as a Tool: Optically Induced Mass Transport Generated in Near-Fields, *Proceedings of SPIE*, **5122** (2003), 176

T. M. Geue, M. G. Saphiannikova, O. Henneberg, U. Pietsch, P. L. Rochon, A. L. Natansohn, X-ray investigations of formation efficiency of buried azobenzene polymer density gratings, *Journal of Applied Physics*, **93** (2003), 3161-3166

O. Henneberg, M. Saphiannikova, T. M. Geue, U. Pietsch, B. Winter, Investigation of Azobenzene Side Group Orientation in Polymer Surface Relief Gratings by Means of Photoelectron Spectroscopy, *Applied Physics Letters*, **84** (2004) 1561-1563

O. Henneberg, T. Panzner, U. Pietsch, Th. Geue, M. Saphiannikova, P. Rochon, K. Finkelstein, X-ray and Vis light scattering from light-induced polymer gratings, *Zeitschrift für Kristallographie*, **219** (2004) 218-223

M. Saphiannikova, Th. Geue, O. Henneberg, K. Morawetz, U. Pietsch, Linear viscoelastic analysis of formation and relaxation of azobenzene polymer gratings, *Journal of Chemical Physics*, **120** (2004) 4039-4045

Kurzberichte

Th. Geue, O. Henneberg, J. Grenzer, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, X-ray investigations of the molecular mobility within polymer surface gratings, *Hasylab Annual Report*, (1999), 465

Th. Geue, O. Henneberg, J. Grenzer, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, D. Novikov, Formation of a buried density grating on thermal erasure of azobenzene polymer surface gratings, *Hasylab Annual Report*, (2000), 357

T. M. Geue, O. Henneberg, J. Grenzer, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, D. Novikov, H. Franz, Investigations of buried periodic structure formation in amorphous polymer surface relief gratings, *Hasylab Annual Report*, (2001), 657

T. M. Geue, O. Henneberg, M. Saphiannikova, J. Grenzer, U. Pietsch, P. Rochon, W. Drube,

H. Schulte-Schrepping, Measurements of x-ray diffraction and vis diffraction during formation of a surface relief grating in an azobenzene polymer, HasyLab Annual Report, **2002-1** (2002), 633

J. Grenzer, U. Zeimer, T. Panzner, O. Henneberg, U. Pietsch, The influence of Ion Beam Implantation on the structure of a Self-organized Lateral Grating Structure, HasyLab Annual Report, 2002-1 (2002), 697

T. M. Geue, O. Henneberg, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, D. V. Novikov, H. Franz, X-ray investigations of formation efficiency of buried azobenzene polymer density gratings, HasyLab Annual Report, **2002-1** (2002), 871

T. M. Geue, O. Henneberg, M. Saphiannikova, J. Grenzer, U. Pietsch, P. Rochon, W. Drube, H. Schulte-Schrepping, High resolution x-ray and visual light diffraction of surface relief gratings in an azobenzene polymer, HasyLab Annual Report, **2002-1** (2002),

T. M. Geue, J. Grenzer, K. Morawetz, O. Henneberg, U. Pietsch, W. Drube, X-ray investigations of azobenzene polymer nano-dot gratings, HasyLab Annual Report, **2003-1** (2003), 557

T. M. Geue, J. Grenzer, K. Morawetz, O. Henneberg, U. Pietsch, H. Schulte-Schrepping, X-ray investigations of buried high-temperature polymer nano dot gratings, HasyLab Annual Report, **2003-1** (2003), 817

Vorträge auf Konferenzen

O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, K. Finkelstein, Investigation of Material Flow on Inscribing a Polymer Surface Grating Probing X-ray and Vis light Scattering, Ninth International Conference on Organised Molecular Films, Potsdam, 2000

Th. Geue, O. Henneberg, J. Grenzer, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, K. Finkelstein, Formation of a Buried Density Grating on Thermal Erasure of Azobenzene Polymer Surface Gratings, Ninth International Conference on Organised Molecular Films, Potsdam, 2000

O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, X-ray and Vis scattering of polymer surface gratings, 5th Autumn School, X-ray scattering from surfaces and thin layers, Smolenice, Slovakia, 2001

T. M. Geue, O. Henneberg, J. Grenzer, A. Natansohn, P. Rochon, Formation of a buried density grating on thermal erasure of azobenzene polymer surface gratings, MRS Spring Meeting, San Francisco, 2001

T. M. Geue, O. Henneberg, M. Saphiannikova, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, K. Finkelstein, Investigation of material flow on inscribing a polymer surface grating probing x-ray and Vis light scattering, MRS Spring Meeting, San Francisco, 2001

B. Stiller, P. Karagiorgiev, A. Buchsteiner, Th. Geue, O. Henneberg, L. Brehmer, A. Natansohn, O. Hollrichter, Optically induced mass transport in near-fields, Advanced Optical Materials and Devices 3, Riga, Lettland, 2002

O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, T. Panzner, K. Finkelstein, X-ray scattering from organic surface relief gratings, Workshop "Characterising thin Films by x-ray scattering", Uckley, Deutschland, 2003

O. Henneberg, T. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, P. Rochon, High resolution x-ray scattering of polymer surface relief gratings, Jahrestagung Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Berlin, 2003

O. Henneberg, T. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, In-Situ Investigation of Surface Relief Grating Formation by X-Ray Scattering, Frühjahrstagung DPG, Regensburg, 2004

Poster

Th. Geue, O. Henneberg, J. Grenzer, U. Pietsch, A. Natansohn, P. Rochon, Dynamics in polymer surface gratings monitored by x-ray reflectivity, Frühjahrstagung der DPG, Potsdam, 2000

Th. Geue, U. Pietsch, O. Henneberg, M. Saphiannikova, A. Natansohn, P. Rochon, K. Finkelstein, In-situ X-ray and Vis investigations of surface relief pattern formation in polymer films containing azobenzene moieties, X-ray Gordon-Research Conference, New London (CT), U.S.A., 2001

B. Stiller, P. Karagiorgiev, A. Buchsteiner, Th. Geue, O. Henneberg, L. Brehmer, O. Hollrichter, Optically induced mass transport in near-fields, European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena 2001 ECOER1, Potsdam, 2001

O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, P. Rochon, X-ray and Vis light scattering from light-induced polymer gratings, 6th Biennial Conference on High-resolution X-ray Diffraction and Imaging, Grenoble and Aussois, Frankreich, 2002

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben, herzlich danken.

Zuerst ist das natürlich der Doktorvater Herr Prof. Dr. Ullrich Pietsch. Ihm verdanke ich viele schöne Experimente mit Synchrotronstrahlung, und sehr lehrreiche Diskussionen über erwartete und unerwartete Ergebnisse sowie viele wertvolle Anregungen. Große Teile der Röntgentheorie wurden von ihm angepasst und seiner gesamten Arbeitsgruppe Strukturanalyse der Universität Potsdam gilt mein besonderer Dank für die lehrreichen Jahre.

Die Messzeiten am Speicherring mit Dr. Thomas Geue bleiben ein unvergessliches Erlebnis. Darüber hinaus war sein unschätzbare chemisches Fachwissen ein Garant für neue Entdeckungen bei der Lösung von Vorgängen im Polymer.

Dr. Jörg Grenzer verdanke ich viele hilfreiche Diskussionen bis in die tiefsten physikalischen Grundlagen der Röntgenstreuung, zu der sonst nur wenige Vordringen. Außerdem konnte ich von ihm auch die letzten Details und Kniffe bei einem Experiment mit Synchrotronstrahlung erfahren, von denen gestandene Beamline-Scientists noch nichts wußten. Ein einziger Jörg Grenzer würde wohl für den Betrieb eines Synchrotrons genügen, doch soll hier nicht die Bürokratie auf neue Sparideen gebracht werden.

Das die Geschehnisse aus der Sicht einer Theoretikerin ganz anders aussehen, als vom Standpunkt eines Experimentalphysikers, konnte mir Dr. Marina Saphiannikova sehr anschaulich vermitteln. Außerdem verdanke ich ihr viele theoretische Analysen und Computersimulationen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Andreas Pucher. Auch in brenzlichen Situationen kann er die nötige Ruhe bewahren, um während wichtiger Messzeiten gerade defekt gegangene Geräte in kürzester Zeit wieder zum Laufen zu bringen. Ohne seine elektronischen Spezialanfertigungen wären viele Messungen nicht möglich gewesen.

Dipl.-Phys. Tobias Panzner möchte ich ausdrücklich für die gemeinsame Messzeit am CHSS danken. Während ganz Nordostamerika unter einem Jahrhundertwinter zum Erliegen kam, konnten gemeinsam mit Dr. Ken Finkelstein die entscheidenden Experimente an der Cornell Universität durchgeführt werden. Therefore I would like to thank all the staff of CHSS and I remark "This work is based upon research conducted at the Cornell High Energy Synchrotron Source (CHSS) which is supported by the National Science Foundation and the National Institutes of Health/National Institute of General Medical Sciences under award DMR 9713424." Außerdem danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens und damit auch meiner Doktorandenstelle.

Hier möchte ich auch allen anderen Mitarbeitern vom HASYLAB und BESSY ganz besonders für das Gelingen der Experimente danken. Vor allem sind die fleissigen Werkstätten, natürlich auch der Universität Potsdam, besonders hervorzuheben. Ausdrücklicher Dank gebührt Dr. Bernd Winter für die Möglichkeit der Durchführung von Photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen.

Dr. L. Chi und B. Stiller möchte ich für die vielen Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop danken, Dr. W. Regenstein gilt mein Dank für die spektroskopischen Messungen. A. Hammersley von der ESRF spreche ich meinen Dank für die kostenlose Bereitstellung des Programms Fit2D aus.

Ganz besonders hat mich die herzliche Aufnahme in Kanada bei Prof. Almeria Natansohn und Prof. Paul Rochon gefreut. In ihren Labors wurden viele ausgezeichnete Experimente durchgeführt und in fruchtbaren Diskussionen reiften gute neue Ideen. Einen speziellen Dank möchte ich Prof. Paul Rochon aussprechen, ohne dessen Hilfe die optischen Experimente am Synchrotron nicht möglich gewesen wären. Sein experimentelles Geschick war das Fundament für die erfolgreichen in-situ Untersuchungen. Ich bedauere sehr, das viel zu frühe Ableben von Frau A. Natansohn.

Dank auch an meine Kinder Julian und Jonathan, die öfter auf ihren Papa verzichten mussten und ihn während vieler Messzeiten nur am Telefon sprechen konnten. Außerdem danke ich meiner Familie sowie meiner Lebensgefährtin für die fortwährende Unterstützung, ohne die die Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

A Berechnung der Streukurven aus CCD-Bildern

Bei vielen Messungen dieser Arbeit wurde eine CCD-Kamera als Detektor verwendet. Dabei sind typischer Weise pro in-situ Messreihe 500 CCD-Bilder aufgenommen worden, für die jeweils Intensitäten, Halbwertsbreiten sowie der Untergrund von bis zu 16 Maxima zu bestimmen waren. In einem ersten Schritt wurde aus einem zweidimensionalen Rohbild eine eindimensionale Streukurve berechnet. Dazu wurde die Software Fit2D der ESRF, A. Hammersley, benutzt. Diese bietet neben einer ausgefeilten Darstellung von CCD-Bildern auch die Möglichkeit Berechnungen mit Makros durchzuführen.

Das folgende Makro nutzt interaktiv die grafische Benutzeroberfläche, weshalb "Exit" und "O.K." Steuerungsbefehle ausgeführt werden. Zu Beginn muss nur noch das erste und letzte Bild einer Messserie ausgewählt werden. Anschließend wird eine Linie definiert, auf die die Pixel aus einem Bildausschnitt projiziert werden. Die Projektionslinie geht von Pixel (100,1) bis Pixel (100,1024). Der Bildausschnitt geht von der linken unteren Ecke bei Pixel(50,1) bis zur rechten oberen Ecke bei Pixel (150,500). Die Projektion wird dann in ein Textfile (hier Chiplot genannt) geschrieben.

$$Chiplot(y) = \sum_{x=50}^{150} I_{CCD}(x,y), 1 \leq y \leq 500 \quad (139)$$

Die so berechneten Chiplot Streukurven wurden dann mit einem weiteren Programm (siehe Anhang B) bearbeitet.

```
%!* \ BEGINNING OF GUI MACRO FILE
EXIT
IMAGE PROCESSING (GENERAL)
INPUT
#IN
O.K.
DISPLAY
PROJECTION
2
1.0000000E+02
1.0000000E+00
1.0000000E+02
1.0240000E+03
2
5.0000000E+01
1.0000000E+00
1.5000000E+02
5.0000000E+02
YES
EXIT
EXIT
EXCHANGE
OUTPUT
CHIPLLOT
O.K.
EXIT
MACROS / LOG FILE
%!*\ END OF IO MACRO FILE
```

B Berechnung der Intensitäten der einzelnen Maxima in einer Streukurve

Die Berechnung der Intensitäten aus den Streukurven wurde mit dem Softwarepaket Origin der Firma Microcal durchgeführt. Dieses bietet die Möglichkeit Scripte zu verwenden und somit in einer C-ähnlichen Sprache die Berechnungen zu automatisieren.

Für jedes Maximum wurde um die Umgebung des Maximums in einem ersten Schritt der Untergrund angepasst. Anschließend wurde das eigentliche Maximum angefitet. Für den Untergrund wurde entweder selbst eine Gaussform angenommen oder ein linearer Untergrund. Dabei wurden folgende Fitfunktionen definiert

$$\begin{aligned} \text{lingauss}(x) &= y_{00} + b_0 x + \frac{A_0}{\sqrt{2\pi} w_0} \exp - \frac{(x - x_c)^2}{2 w_0^2} \\ \text{gaussgauss}(x) &= y_{00} + \frac{b_0}{\sqrt{2\pi} w_b} \exp - \frac{(x - x_b)^2}{2 w_b^2} + \frac{A_0}{\sqrt{2\pi} w_0} \exp - \frac{(x - x_c)^2}{2 w_0^2} \end{aligned} \quad (140)$$

wobei y_{00} ein konstanter Untergrund ist, b_0 der Anteil des linearen oder gaussförmigen Untergrundes, x_b die Position des Maximums vom Untergrund und w_b die Breite des Gaussmaximums vom Untergrund. x_c ist die Position und w_0 die Breite des Maximums, das die Intensität A_0 besitzt. Für das Anfiten wird nur die nähere Umgebung des Maximums verwendet, wobei lb und ub die untere und obere Grenze ist

$$x_c - lb < x < x_c + ub. \quad (141)$$

Die Fitroutine arbeitet nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus.²⁸¹ Für ein Maximum auf einem linearen Untergrund wurde folgende Auswerterroutine verwendet:

```
# fit a gauss peak with linear background;
# results were written into a worksheet with;
# the name FITDATAS;
# first part of file name;
%n=si187;
# file number (z=first, l=last);
z=0;
l=203;
# peak number which is fitted ;
# 0 = specular peak ;
# 1 = -1. order ;
# 2 = +1. order ;
# 3 = -2. order short;;
# peak/order 0/0 1/-1 2/+1 3/-2 4/+2;
# 5/-3 6/+3 7/-4 8/+4 9/-5 10/+5;
# 11/-6 12/+6 13/-7 14/+7 15/-8 16/-8;
peak=0;
# start values for fitting ;
# y00 constant underground ;
# b0 linear slope of underground ;
# sh shift ;
# xc center of peak ;
```

```

# w0 peak width ;
# A0 peak area ;
#;
pe=0;
# loop for fitting up to 8.th order
for(pe=1;pe<=8;pe++)
{
    peak=pe;
    peak=;
    y00=1075;
    b0=((-1)^peak)*(-1);
    sh=0;
#starting values for peak position
    xc0=319+sh;
    xc1=306+sh;
    xc2=332+sh;
    xc3=294+sh;
    xc4=342+sh;
    xc5=280+sh;
    xc6=353+sh;
    xc7=264+sh;
    xc8=364+sh;
    xc9=244+sh;
    xc10=370+sh;
    xc11=226+sh;
    xc12=380+sh;
    xc13=206+sh;
    xc14=314+sh;
    xc15=185+sh;
    xc16=314+sh;
    xc17=157+sh;
    w0=2.1;
    A0=50;
    p=1;
    for(p=z;p<=l;p++)
    {
# generate Worksheetname;
        if (p<1000) %A=%n$(p);
        if (p<100) %A=%n0$(p);
        if (p<10) %A=%n00$(p);
        if(%[%A,5]!="Nlsf" && [%A,9]!="fitdatas")
        {
# initialize the fitter;
            nlsf.init();
            nlsf.begin();
            nlsf.msgPrompt=0;
# initialize the function to be used;

```

```

nlsf.func$="lingauss";
nlsf.constr$="";
# initialize the parameter values;
nlsf.p1=y00;
k=y0-3000;
nlsf.lb1=k;
k=y0+3000;
nlsf.ub1=k;
nlsf.p2=b0;
nlsf.lb2=-5;
nlsf.ub2=5;
# fit slope;
nlsf.v2=1;
if(peak==0)
{
nlsf.v1=0;
# don't fit slope;
nlsf.v2=0;
nlsf.p2=0;
};
nlsf.p3=A0;
nlsf.lb3=0;
nlsf.p4=w0;
k=w0+2;
nlsf.ub4=k;
k=w0-1;
nlsf.lb4=k;
# nlsf.v4=0;
nlsf.p5=xc$(peak);
k=xc$(peak)+2;
nlsf.ub5=k;
k=xc$(peak)-2;
nlsf.lb5=k;
# initialize the dependent dataset;
nlsf.fitData$=%(A,2);
# start fit region;
nlsf.dataBegin=int(xc$(peak)-7.5);
if (peak==2) nlsf.dataBegin=int(xc$(peak)-4.5);
# end fit region;
nlsf.dataEnd=int(xc$(peak)+7.5);
if (peak==1) nlsf.dataEnd=int(xc$(peak)+4.5);
nlsf.xstep=1;
nlsf.xpoints=50;
nlsf.tolerance=0.0001;
# 2=statistical weighting;
nlsf.wType=2;
# iterations;

```

```

    nlsf.iterate(20);
    nlsf.xPoints=0;
# use same X as fit data;
    nlsf.xmode=1;
    K=$(nlsf.p1);
    %(fitdatas,2+peak*6,p+1)=K;
    K=$(nlsf.p2);
    %(fitdatas,3+peak*6,p+1)=K;
    K=$(nlsf.p5);
    %(fitdatas,4+peak*6,p+1)=K;
    K=$(nlsf.p4);
    %(fitdatas,5+peak*6,p+1)=K;
    K=$(nlsf.p3);
    %(fitdatas,6+peak*6,p+1)=K;
    %(fitdatas,7+peak*6,p+1)=K*(%(fitdatas,7,2))/%(fitdatas,7,p+1);
    nlsf.cleanUpFitData();
    nlsf.end();
};
};
};

```

C Verzeichnis der verwendeten Symbole

a	relativer Absorptionskoeffizient	α	Winkel des Röntgenstrahls
A	Absorption	β	Absorptionsanteil des Brechungsindex
A	Streuamplitude	γ	Winkel zwischen den Ar^+ -Laserstrahlen
B	Brillanz	γ	Orientierung der azobenzehaltigen Seitenkette
B	Kompressionsmodul	δ	Absorptionsanteil des Brechungsindex
c	Lichtgeschwindigkeit	ε	Extinktionskoeffizient
C	Wärmekapazität	η	Viskosität
D	Blendendurchmesser	Θ	Emissionswinkel der Elektronen
D	Diffusionskoeffizient	Θ	Winkel des gebeugten Lichtstrahls
D	Gitterperiode	λ	Wellenlänge
E	Energie	$\vec{\mu}$	Dipolmoment
\vec{E}	elektrischer Feldvektor	ν	Frequenz
f	Kraftdichte	π	parallel
F	Kraft	ρ	Dichte
h	Höhe	σ	senkrecht
h	Planck'sches Wirkungsquantum	σ	Rauhigkeit
I	Intensität	σ	Wirkungsquerschnitt
J	Besselfunktion	τ	Relaxationszeit
k	Boltzmann-Konstante	ϕ	Phasendifferenz
k	Relaxationskonstante	φ	Drehwinkel des Gitters
k, \vec{k}	Wellenvektor	Φ	Drehwinkel des Gitters
l	Länge	Φ	Quantenausbeute
m	Beugungsordnung	χ	Suszeptibilität
m	Masse	Ψ	Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung
n	Brechungsindex	ω	Frequenz
N	Anzahl		
N_A	Avogadrokonstante		
p	Absorptionswahrscheinlichkeit		
p	parallel		
P	Druck		
P	Leistung		
\vec{P}	Polarisation		
q, \vec{q}	Impuls		
R	Abstand		
R	Reflektivität		
s	senkrecht		
\vec{SRG}	Gittervektor		
t	Zeit		
T	Temperatur		
T	Transmission		
T	Transmissionsfunktion		
v	Geschwindigkeit		
V	Volumen		
W	Austrittsarbeit		

D Summary

Solid azobenzene containing polymers show a macroscopic material transport under illumination with blue light. A periodical intensity modulation or rotation of the electric field vector can be obtained with an interference of two coherent beams. This leads to the formation of a surface grating in an azobenzene containing polymer film. The cis-trans isomerization is well known as necessary condition, but up to now there is no consistent theory which is able to explain all experimental results of surface grating formation.

Up to now the grating formation was investigated only with visible light scattering methods. In order to get a better insight x-ray scattering experiments were performed. X-rays have a much shorter wavelength than visible light which makes them very sensitive to small grating heights. A height resolution in the sub-nanometer range can be obtained with high resolution x-ray diffraction of synchrotron radiation.

A writing setup was constructed at a synchrotron beamline in order to investigate the dynamics of the grating formation. With this setup it was possible to record the grating velocity for the first time simultaneously with x-ray and laser light scattering. Both signals show a different behaviour with growing grating height. The combination of x-ray and visible light scattering facilitate a seamless investigation from the beginning to the end of the grating formation.

A very good consistency could be achieved between the experiments and a suitable accommodation of the x-ray scattering theory. The theory reveals, that a density grating develops simultaneously with a surface grating. By separation of both parts the dynamics was determined for the density and the surface grating.

The surface grating development was determined for different polarization directions of the writing laser. The fastest growth can be achieved with the interference of two counter-circular polarized beams. High gratings can be written with p-polarized light, but with a slower growth rate. With s-polarized light only very small grating development can be created. For the development of a surface grating the polarization vector must be parallel to the movement of the polymer.

A new optics laboratory was build up at the University of Potsdam in order to investigate the dynamics with light scattering methods. By illumination with pulses a softening of the polymer was observed. With the experimental results of these puls illuminations a viscoelastic model was improved and with finite element calculations the development of a density grating below a surface grating was simulated.

Additionally the grating development was investigated at different temperatures. The growing efficiency and the final grating height decreases with increasing temperature. The melting of surface gratings, which were produced at room temperature, was investigated. The surface gratings vanish when the glass transition temperature is reached. When a surface grating is heated for a very long time and when it is illuminated simultaneously with red light a self organisations is induced in pDR1M. The surface grating disappears and then, after several hours heating, a new grating appears. With grating incidence x-ray diffraction an ordering was revealed, similar to the ordering in liquid crystals.

The molecular ordering was determined at the surface with photoelectron spectroscopy. A momentum transfer could be identified as the source of the movement while the electric field defines the direction of the movement. The theory of the grating formation was improved.

Literatur

- [1] LOOS, A.: *angepasst von Gentlemen Prefer Blondes*, “... kissing your hand may make you feel very, very good but a diamond bracelet lasts forever”. New York : Boni & Livright, 1925. – 100
- [2] KAPITZA, P. L. ; COHEN, R. S. (Hrsg.) ; WARTOFSKY, M. W. (Hrsg.): *Experiment, Theory and Practice, Boston Studies in the Philosophy of Science*. Bd. 46. Dordrecht and Holland : D. Reidel, 1980. – 160
- [3] ROCHON, P. ; BATALLA, E. ; NATANSOHN, A.: *Applied Physics Letters* **66** (1995), 136
- [4] JIANG, X. L. ; LI, L. ; KUMAR, J. ; KIM, D. Y. ; SHIVSHANKAR, V. ; TRIPATHY, S. K.: *Applied Physics Letters* **68** (1996), 2618
- [5] VISWANATHAN, N. K. ; BALASUBRAMANIAN, S. ; LI, L. ; TRIPATHY, S. K. ; KUMAR, J.: *Japanese Journal of Applied Physics* **38** (1999), 5928
- [6] KUMAR, J. ; LI, L. ; JIANG, X. L. ; KIM, D.-Y. ; LEE, T. S. ; TRIPATHY, S.: *Applied Physics Letters* **72** (1998), 2096
- [7] BIAN, S. ; WILLIAMS, J. M. ; KIM, D. Y. ; LI, L. ; BALASUBRAMANIAN, S. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S.: *Journal of Applied Physics* **86** (1999), 4498
- [8] IKAWA, T. ; MITSUOKA, T. ; HASEGAWA, M. ; TSUCHIMORI, M. ; WATANABE, O. ; KAWATA, Y. ; EGAMI, C. ; SUGIHARA, O. ; OKAMOTO, N.: *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 9055
- [9] BARRETT, C. J. ; NATANSOHN, A. L. ; ROCHON, P. L.: *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 8836
- [10] PSALITS, D. ; MOK, F.: *Scientific American* **273** (1995), 70
- [11] LOEWEN, E. G. ; MASHEV, L. B. ; POPOV, E. K.: *Proceedings of SPIE* **815** (1987), 66
- [12] ROCHON, P. ; NATANSOHN, A. ; CALLENDER, C. L. ; ROBITAILLE, L.: *Applied Physics Letters* **71** (1997), 1008
- [13] ROCHON, P. ; NATANSOHN, A.: *Proceedings of SPIE* **2998** (1997), 214
- [14] VISWANATHAN, N. K. ; KIM, D. Y. ; BIAN, S. ; WILLIAMS, J. ; LIU, W. ; LI, L. ; SAMUELSON, L. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S. K.: *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999), 1941
- [15] NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Advanced Materials* **11** (1999), 1387
- [16] KAWATA, Y. ; EGAMI, C. ; NAKAMURA, O. ; SUGIHARA, O. ; OKAMOTO, N. ; TSUCHIMORI, M. ; WATANABE, O.: *Optics Communications* **161** (1999), 6
- [17] GEG.: *Frankfurter Allgemeine Zeitung* **266** (15. Nov 2003), 14
- [18] UBUKATA, T. ; SEKI, T. ; MORINO, S. ; ICHIMURA, K.: *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 4148
- [19] STUTZMANN, N. ; TERVOORT, T. A. ; BASTIAANSEN, C. W. M. ; FELDMANN, K. ; SMITH, P.: *Advanced Materials* **12** (2000), 557

- [20] DANTSKER, D. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S. K.: *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 4318
- [21] HAN, M. ; ICHIMURA, K.: *Macromolecules* **34** (2001), 90
- [22] LIU, J. ; AZZAM, R. M. A.: *Applied Optics* **35** (1996), 5557
- [23] ROMAN, L. S. ; INGANÄS, O. ; GRANLUND, T. ; NYBERG, T. ; SVENSSON, M. ; ANDERSSON, M. R. ; HUMMELEN, J. C.: *Advanced Materials* **12** (2000), 189
- [24] PASCHKE, K. ; GÜNTHER, R. ; FRICKE, J. ; BUGGE, F. ; ERBERT, G. ; TRÄNKLE, G.: *Electronics Letters* **39** (2003), 369
- [25] DUMARCHER, V. ; ROCHA, L. ; DENIS, C. ; FIORINI, C. ; NUNZI, J.-M. ; SOBEL, F. ; SAHROUI, B. ; GINDRE, D.: *Journal of Optics A: Pure Applied Optics* **2** (2000), 279
- [26] ROCHA, L. ; DUMARCHER, V. ; DENIS, C. ; RALMOND, P. ; FIORINI, C. ; NUNZI, J.-M.: *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 3067
- [27] CEDERSTRÖM, B. ; DANIELSSON, R. N. Cahn M. ; LUNDQVIST, M. ; NYGREN, D. R.: *Nature* **404** (2000), 951
- [28] CHEN, C. ; HIRDES, D. ; FOLCH, A.: *PNAS* **100** (2003), 1499
- [29] CROOK, R. ; GRAHAM, A. C. ; SMITH, C. G. ; FARRER, I. ; BEERE, H. E. ; RITCHIE, D. A.: *Nature* **424** (2003), 751
- [30] AGOLINI, F. ; GAY, F. P.: *Macromolecules* **3** (1970), 349
- [31] HUGEL, T. ; HOLLAND, N. B. ; CATTANI, A. ; MORODER, L. ; SEITZ, M. ; GAUB, H. E.: *Science* **296** (2002), 1103
- [32] FINKELMANN, H. ; NISHIKAWA, E. ; PEREIRA, G. G. ; WARNER, M.: *Physical Review Letters* **87** (2001), 015501
- [33] SEKI, T. ; KOJIMA, J. ; ICHIMURA, K.: *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999), 10338
- [34] SATO, M. ; KINOSHITA, T. ; TAKIZAWA, A. ; TSUJITA, Y.: *Macromolecules* **21** (1988), 1612
- [35] MARTIN, Y. ; RISHTON, S. ; WICKRAMASINGHE, H. K.: *Applied Physics Letters* **71** (1997), 1
- [36] ALBRECHT, M. ; THIELE, J.-U. ; MOSER, A.: *Physik Journal* **2** (2003), 25
- [37] TODOROV, T.: *Applied Optics* **23** (1984), 23
- [38] EICKMANS, J. ; BIERINGER, T. ; KOSTROMINE, S. ; BERNETH, H. ; THOMA, R.: *Japanese Journal of Applied Physics* **38** (1999), 1835
- [39] EGAMI, C. ; KAWATA, Y. ; AOSHIMA, Y. ; ALASFAR, S. ; SUGIHARA, O. ; FUJIMURA, H. ; OKAMOTO, N.: *Japanese Journal of Applied Physics* **39** (2000), 1558
- [40] CHI, C. J. ; STECKL, A. J.: *Applied Physics Letters* **78** (2001), 255
- [41] ORLIC, S. ; ULM, S. ; EICHLER, H. J.: *Journal of Optics A: Pure Applied Optics* **3** (2001), 72
- [42] CHAO, T.-H. ; ZHOU, H. ; REYES, G.: *Earth Science Technology Conference* (2001), 237

- [43] KOPECKÝ, J.: *Organic Photochemistry; A visual approach*. New York : VCH, 1991
- [44] DAVIDENKO, I. ; FALLY, M. ; RUPP, R.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226-230** (2001), 958
- [45] WIEDERRECHT, G. P. ; YOON, B. A. ; WASIELEWSKI, M. R.: *Advanced Materials* **12** (2000), 1533
- [46] WILLIAMS, G. ; WATTS ; TRANS, D. C.: *Faraday Soc.* **66** (1970), 80
- [47] WEIGERT, F.: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **21** (1919), 479
- [48] WEIGERT, F.: *Zeitschrift für Physik* **5** (1921), 410
- [49] NIKOLOVA, L. ; TODOROV, T. ; IVANOV, M. ; ANDRUZZI, F. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Optical Materials* **8** (1997), 255
- [50] FUHRMANN, T. ; KUNZE, M. ; WENDORFF, J. H.: *Macromolecular Theory and Simulation* **7** (1998), 421
- [51] BUFFETEAU, T. ; LABARTHET, F. L. ; PÉZOLET, M. ; SOURISSEAU, C.: *Macromolecules* **34** (2001), 7514
- [52] PAGÈS, S. ; LAGUGNÉ-LABARTHET, F. ; BUFFETEAU, T. ; SOURISSEAU, C.: *Applied Physics B* , DOI 10.007/s00340-002-0976-6
- [53] ANGELL, C. A. ; NGAI, K. L. ; MCKENNA, G. B. ; MCMILLIAN, P. F. ; MARTIN, S. W.: *Journal of Applied Physics* **88** (2000), 3113
- [54] DEBENEDETTI, P. G. ; STILLINGER, F. H.: *Nature* **410** (2001), 259
- [55] COWIE, J. M. G.: *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Vieweg, 1997
- [56] DAOUD ; M.: *Soft Matter Physics*. Springer, 1995
- [57] DALNOKI-VERESS, K. ; FORREST, J. A. ; MURRAY, C. ; GIGAULT, C. ; DUTCHER, J. R.: *Physical Review E* **63** (2001), 031801
- [58] SPERLING, L. H.: *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley-Interscience, 2001
- [59] CIARDELLI, F. ; PIERONI, O. ; FISSI, A. ; CARLINI, C. ; ALTOMARE, A.: *British Polymer Journal* **21** (1989), 97
- [60] BISWAS, N. ; UMAPATHY, S.: *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000), 2734
- [61] RAU, H. ; RABEK, J. F. (Hrsg.): *Photochemistry and Photophysics*. CRC Press, 1990. – 119
- [62] XIE, S. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Chemistry of Materials* **5** (1993), 403
- [63] DELAIRE, J. A. ; NAKATANI, K.: *Chemical Review* **100** (2000), 1817
- [64] DUMONT, M. ; OSMAN, A. E.: *Chemical Physics* **245** (1999), 437
- [65] VICTOR, J. G. ; TORKELSON, J. M.: *Macromolecules* **20** (1987), 2241
- [66] PAIK, C. S. ; MORAWETZ, H.: *Macromolecules* **5** (1972), 171

- [67] LABARTHET, F. L. ; SOURISSEAU, C.: *New Journal of Chemistry* **21** (1997), 879
- [68] MITA, I. ; HORIE, K. ; HIRAO, K.: *Macromolecules* **22** (1989), 563
- [69] HORE, D. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Canadian Journal of Chemistry* **76** (1998), 1648
- [70] RAU, H. ; GREINER, G. ; GAUGLITZ, G. ; MEIER, H.: *Journal of Physical Chemistry* **94** (1990), 6523
- [71] HARTLEY, G. S.: *Journal of the Chemical Society* **1938**, 633
- [72] LOUCIF-SABÏBI, R. ; NAKATANI, K. ; DELAIRE, J. A. ; DUMONT, M. ; SEKKAT, Z.: *Chemistry of Materials* **5** (1993), 229
- [73] BARRETT, C. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Chemistry of Materials* **7** (1995), 899
- [74] GEUE, Th. ; ZIEGLER, A. ; STUMPE, J.: *Macromolecules* **30** (1997), 5729
- [75] WILDES, P. D. ; PACIFICI, J. G. ; IRICK, G. J. ; WHITTEN, D. G.: *Journal of the American Chemical Society* **93** (1971), 2004
- [76] KOBAYASHI, T. ; DEGENKOLB, E. O. ; RENTZEPIS, P. M.: *Journal of Physical Chemistry* **83** (1979), 2431
- [77] ROYAL, J. S. ; VICTOR, J. G. ; TORKELSON, J. M.: *Macromolecules* **25** (1992), 729
- [78] BÖHM, N. ; MATERNY, A. ; KIEFER, W. ; STEINS, H. ; MÜLLER, M. M. ; SCHOTTNER, G.: *Macromolecules* **29** (1996), 2599
- [79] SEKKAT, Z.: *Journal of the Optical Society of America B* **12** (1995), 1855
- [80] SCHÖNHOF, M.: *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 7558
- [81] WAMSER, C. C. ; MEDARY, R. T. ; KOICHEVAR, I. E. ; TURRO, N. J. ; CHANG, P. L.: *Journal of the American Chemical Society* **97** (1975), 4864
- [82] GÖRNER, H. ; GRUEN, H. ; SCHULTE-FROHLINDE, D.: *Journal of Physical Chemistry* **84**, (1980), 3031
- [83] MONTI, S. ; ORLANDI, G. ; PALMIERI, P.: *Chemical Physics* **71** (1982), 87
- [84] LEDNEV, I. K. ; YE, T.-Q. ; HESTER, R. E. ; MOORE, J. N.: *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 13338
- [85] WACHTVEITL, J. ; NÄGELE, T. ; PUELL, B. ; ZINTH, W. ; KRÜGER, M. ; RUDOLPH-BÖHNER, S. ; OESTERHELT, D. ; MORODER, L.: *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **105** (1997), 283
- [86] LEDNEV, I. K. ; YE, T. Q. ; MATOUSEK, P. ; TOWRIE, M. ; FOGGI, P. ; NEUWAHL, F. V. R. ; UMPATHY, S. ; HESTER, R. E. ; MOORE, J. N.: *Chemical Physics Letters* **290** (1998), 68
- [87] N. C. R. HOLME, T. B. N. ; PEDERSEN, M. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Polymer Preprints* **39** (1998), 334

- [88] HOLME, N. C. R. ; NIKOLOVA, L. ; NORRIS, T. B. ; HVILSTED, S. ; PEDERSEN, M. ; BERG, R. H. ; RASMUSSEN, P. H. ; RAMANUJAM, P. S.: *Macromolecular Symposium Azobenze-Containing Materials* **137** (1999), 83
- [89] BACH, H. ; ANDERLE, K. ; FUHRMANN, T. ; WENDORFF, J. H.: *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 4135
- [90] STRACKE, A. ; BAYER, A. ; ZIMMERMANN, S. ; WENDORFF, J. H. ; WIRGES, W. ; BAUER-GOGONEA, S. ; BAUER, S. ; GERHARD-MULTHAUPT, R.: *Journal of Physics D: Applied Physics* **32** (1999), 2996
- [91] HOSOTTE, S. ; DUMONT, M.: *Proceedings of SPIE* **2852** (1996), 53
- [92] IRIE, M. ; HIRANO, Y. ; HASHIMOTO, S. ; HAYASHI, K.: *Macromolecules* **14** (1981), 267
- [93] KUMAR, G. S. ; DEPRA, P. ; NECKERS, D. C.: *Macromolecules* **17** (1984), 1912
- [94] KUMAR, G. S. ; DEPRA, P. ; ZHANG, K. ; NECKERS, D. C.: *Macromolecules* **17** (1984), 2463
- [95] KUMAR, G. S. ; NECKERS, D. C.: *Chemical Review* **89** (1989), 1915
- [96] BROWN, C. J.: *Acta Crystallographica* **21** (1966), 146
- [97] HAMPSON, G. C. ; ROBERTSON, J. M.: *Journal of the Chemical Society* (1941), 409
- [98] KURITA, N. ; IKEGAMI, T. ; ISHIKAWA, Y.: *Chemical Physics Letters* **360** (2002), 349
- [99] RAU, H.: *Journal of Photochemistry* **26** (1984), 221
- [100] NÄGELE, T. ; HOCHÉ, R. ; ZINTH, W. ; WACHTVEITL, J.: *Chemical Physics Letters* **272** (1997), 489
- [101] LEWIS, G. N. ; LIPKIN, D. ; MAGEL, T. T.: *Journal of the American Chemical Society* **63** (1941), 3005
- [102] WIESNER, U.: *Makromolekulare Chemie* **191** (1990), 2133
- [103] SEKKAT, Z. ; DUMONT, M.: *Synthetic Metals* **54** (1993), 373
- [104] GEUE, T. ; ZIEGLER, A. ; STUMPE, J.: *Macromolecules* **30** (1997), 5729
- [105] TAWA, K. ; KAMADA, K. ; KIYOHARA, K. ; OHTA, K. ; YASUMATSU, D. ; SEKKAT, Z. ; KAWATA, S.: *Macromolecules* **34** (2001), 8232
- [106] SEKKAT, Z. ; DUMONT, M.: *Applied Physics B* **54** (1992), 486
- [107] SEKKAT, Z. ; WOOD, J. ; KNOLL, W.: *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 17226
- [108] KULIKOVSKA, O. ; GHARAGOZLOO-HUBMAN, K. ; STUMPE, J.: *Proceedings of SPIE* **4802** (2002), 85
- [109] KULINNA, C. ; HVILSTED, S. ; HENDANN, C. ; SIESLER, H. W. ; RAMANUJAM, P. S.: *Macromolecules* **31** (1998), 2141
- [110] TAWA, K. ; KNOLL, W.: *Macromolecules* **35** (2002), 7018

- [111] ZHANG, H. ; SHIINO, S. ; SHISHIDO, A. ; KANAZAWA, A. ; TSUTSUMI, O. ; SHIONO, T. ; IKEDA, T.: *Advanced Materials* **12** (2000), 1336
- [112] RUTLOH, M. ; ZEBGER, I. ; HOFFMANN, U. ; STUMPE, J. ; SIESLER, H. W.: *Polymer Preprint* **39** (1998), 324
- [113] IVANOV, M. ; TODOROV, T. ; NIKOLOVA, L. ; TOMOVA, N. ; DRAGOSTINOVA, V.: *Applied Physics Letters* **66** (1995), 2174
- [114] HILDEBRANDT, R. ; HEGELICH, M. ; KELLER, H.-M. ; MAROWSKY, G. ; HVILSTED, S. ; HOLME, N. C. R. ; RAMANUJAM, P. S.: *Physical Review Letters* **81** (1998), 2731
- [115] NATANSOHN, A. ; ROCHON, P. ; BÉZOLT, M. P. ; AUDET, P. ; BROWN, D. ; TO, S.: *Macromolecules* **27** (1994), 2580
- [116] MENG, X. ; NATANSOHN, A. ; BARRETT, C. ; ROCHON, P.: *Macromolecules* **29** (1996), 44
- [117] ZILKER, S. J. ; HUBER, M. R. ; BIERINGER, T. ; HAARER, D.: *Applied Physics B* **68** (1999), 893
- [118] YAROSCHUK, O. ; SERGAN, T. ; LINDAU, J. ; LEE, S. N. ; KELLY, J. ; CHIEN, L.-C.: *Journal of Chemical Physics* **114** (2001), 5330
- [119] NIKOLOVA, M. ; TODOROV, T. ; TOMOVA, N. ; DRAGOSTINOVA, V.: *Optical and Quantum Electronics* **26** (1994), 1013
- [120] KUKHTAREV, N. V. ; MARKOV, V. B. ; ODULOV, S. G. ; SOSKIN, M. S. ; VINETSKII, V. L.: *Ferroelectrics* **22** (1979), 949
- [121] NISHIDA, F. ; TOMITA, Y.: *Journal of Applied Physics* **81** (1997), 3348
- [122] ROCHON, P. ; GOSSELIN, J. ; NATANSOHN, A. ; XIE, S.: *Applied Physics Letters* **60** (1992), 4
- [123] AOKI, H. ; ISHIKAWA, K. ; TAKEZOE, H. ; FUKUDA, A.: *Japanese Journal of Applied Physics* **35** (1996), 168
- [124] BAUER-GOGONEA, S. ; BAUER, S. ; WIRGES, W. ; GERHARD-MULTHAUPT, R.: *Journal of Applied Physics* **76** (1994), 2627
- [125] SEKKAT, Z. ; WOOD, J. ; AUST, E. F. ; KNOLL, W. ; VOLKSEN, W. ; MILLER, R. D.: *Journal of the Optical Society of America B* **13** (1996), 1713
- [126] SAMYN, C. ; VERBIEST, T. ; PERSOONS, A.: *Macromolecular Rapid Communication* **21** (2000), 1
- [127] SI, J. ; QIU, J. ; KITAOKA, K. ; HIRAO, K.: *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 2029
- [128] HO, M. S. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Macromolecules* **28** (1995), 6124
- [129] BARRETT, C. J. ; ROCHON, P. ; NATANSOHN, A.: *Journal of Chemical Physics* **109** (1998), 1505
- [130] ELIAS, H. G.: *Makromoleküle*. Bd. 1. Hüthig u. Wepf, 1990

- [131] BARRETT, C. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Macromolecules* **27** (1994), 4781
- [132] NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Macromolecules* **28** (1995), 6116
- [133] LABARTHET, F. L. ; BUFFETEAU, T. ; SOURISEAU, C.: *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999), 6690
- [134] NATANSOHN, A. ; ROCHON, P. ; HO, M.-S. ; BARRETT, C.: *Macromolecules* **28** (1995), 4179
- [135] SUKWATTANASINITT, M. ; WANG, X. ; LI, L. ; JIANG, X. ; KUMAR, J. ; TRIPATY, S. K. ; SANDMAN, D. J.: *Chemistry of Materials* **10** (1998), 27
- [136] SÁNCHEZ, C. ; CASES, R. ; ALCALÁ, R. ; LÓPEZ, A. ; QUINTANILLA, M. ; ORIOL, L. ; MILLARUELO, M.: *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 5299
- [137] ROCHON, P. ; MAO, J. ; NATANSOHN, A. ; BATALLA, E.: *Polymer Preprint* **35** (1994), 154
- [138] YAGER, K. G. ; BARRETT, C. J.: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5** (2001), 487
- [139] NABER, A. ; FISCHER, U. C. ; KIRCHNER, S. ; DZIOMBA, T. ; KOLLAR, G. ; CHI, L. F. ; FUCHS, H.: *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999), 2709
- [140] HUNSINGER, J. J. ; SIMONIN, L. ; GONNET, J. P. ; CROS, B. ; LOUGNOT, D. J.: *Pure Applied Optics* **4** (1995), 529
- [141] WU, S.-D. ; GLYTSIS, E. N.: *Journal of the Optical Society of America B* **20** (2003), 1177
- [142] RAMANUJAM, P. S. ; PEDERSEN, M. ; HVILSTED, S.: *Applied Physics Letters* **74** (1999), 3227
- [143] BALDUS, O. ; LEOPOLD, A. ; HAGEN, R. ; BIERINGER, T. ; ZILKER, S. J.: *Journal of Chemical Physics* **114** (2001), 1344
- [144] BOLLE, M. ; LAZARE, S. ; BLANC, M. L. ; WILMES, A.: *Applied Physics Letters* **60** (1992), 674
- [145] HIRAOKA, H. ; SENDOVA, M.: *Applied Physics Letters* **64** (1994), 563
- [146] LUKISHOVA, S. G. ; BOYD, R. W. ; LEPESHKIN, N. ; MARSHALL, K. L.: *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **11** (2002), 341
- [147] ZETTSU, N. ; UBIKATA, T. ; SEKI, T. ; ICHIMURA, K.: *Advanced Materials* **13** (2001), 1693
- [148] LAVIELLE, L. ; LOUGNOT, D.-J.: *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **102** (1997), 245
- [149] HAVERMEYER, F. ; RUPP, R. A. ; MAY, R. P.: *Applied Physics B* **68** (1999), 995
- [150] WANG, Y.-G. ; KLEEMANN, W. ; T. WOIKE, R. P.: *Physical Review B* **61** (2000), 3333
- [151] TANAKA, K.: *Physical Review B* **57** (1998), 5163
- [152] BLANC, D. ; PELISSIER, S. ; SARAVANAMUTTU, K. ; NAJAFI, S. I. ; ANDREWS, M. P.: *Advanced Materials* **11** (1999), 1508

- [153] GOTOH, T. ; TANAKA, K.: *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 4703
- [154] GOTOH, T. ; TANAKA, K.: *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 4697
- [155] HO, M. S. ; BARRETT, C. ; PATERSON, J. ; ESTEGHAMATIAN, M. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Macromolecules* **29** (1996), 4613
- [156] HOLME, N. C. R. ; RAMANUJAM, P. S. ; HVILSTED, S.: *Applied Optics* **35** (1996), 4622
- [157] WU, Y. ; DEMACHI, Y. ; TSUTSUMI, O. ; KANAZAWA, A. ; SHIONO, T. ; IKEDA, T.: *Macromolecules* **31** (1998), 349
- [158] LABARTHET, F. L. ; BUFFETEAU, T. ; SOURISSEAU, C.: *Polymer Preprint* **39** (1998), 348
- [159] UBUKATA, T. ; SEKI, T. ; ICHIMURA, K.: *Advanced Materials* **12** (2000), 1675
- [160] DARRACQ, B. ; CHAPUT, F. ; LAHLIL, K. ; LÉVY, Y. ; BOILOT, J.-P.: *Advanced Materials* **10** (1998), 1133
- [161] LEE, T. S. ; KIM, D.-Y. ; JIANG, X. L. ; LI, L. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S.: *Journal of Polymer Science: A Polymer Chemistry* **36** (1998), 283
- [162] SI, J. ; MITSUYU, T. ; YE, P. ; LI, Z. ; SHEN, Y. ; HIRAO, K.: *Optics Communications* **147** (1988), 313
- [163] CHEN, J. P. ; LABARTHET, F. L. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Macromolecules* **32** (1999), 8572
- [164] HE, J.-A. ; BIAN, S. ; LI, L. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S. K. ; SAMUELSON, L. A.: *Applied Physics Letters* **76** (2000), 3233
- [165] HE, J.-A. ; BIAN, S. ; LI, L. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S. K. ; SAMUELSON, L. A.: *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 10513
- [166] MENDONÇA, C. R. ; DHANABALAN, A. ; BALOGH, D. T. ; MISOGUTI, L. ; DOS SANTOS, D. S. ; DA SILVA, Jr. M. A. P. ; GIACOMETTI, J. A. ; ZILIO, S. C. ; OLIVIERA, O. N. ; JR.: *Macromolecules* **32** (1999), 1493
- [167] NIKOLOVA, L. ; TODOROV, T. ; IVANOV, M. ; ANDRUZZI, F. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Applied Optics* **35** (1996), 3835
- [168] PHAM, V. P. ; GALSTYAN, T. ; GRANGER, A. ; LESSARD, R. A.: *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997), 429
- [169] ZHANG, Y. ; LU, Z. ; DENG, X. ; LIU, Y. ; ZHAO, Y.: *Optics Communication* **220** (2003), 289
- [170] FUKUDA, T. ; MATSUDA, H. ; SHIRAGA, T. ; KIMURA, T. ; KATO, M. ; VISWANATHAN, N. K. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S. K.: *Macromolecules* **33** (2000), 4220
- [171] ANDRUZZI, L. ; ALTOMARE, A. ; CIARDELLI, F. ; SOLARO, R. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Macromolecules* **32** (1999), 448
- [172] OZAKI, M. ; NAGATA, T. ; MATSUI, T. ; YOSHINO, K. ; KAJZAR, F.: *Japanese Journal of Applied Physics* **39** (2000), 614

- [173] LABARTHET, F L. ; FREIBERG, S. ; PELLERIN, Ch. ; PÉZOLET, M. ; NATANSOHN, A. ; ROCHON, P.: *Macromolecules* **33** (2000), 6815
- [174] ITOH, M. ; HARADA, K. ; MATSUDA, H. ; OHNISHI, S. ; PARENOV, A. ; TAMAOKI, N. ; YATAGAI, T.: *Journal of Physics D: Applied Physics* **31** (1998), 463
- [175] TRIPATHY, S. K. ; KIM, D. Y. ; LEE, T. S. ; LI, L. ; KUMAR, J.: *Polymer Preprint* **37** (1996), 123
- [176] FUKUDA, T. ; SUMARU, K. ; YAMANAKA, T. ; MATSUDA, H.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology* **345** (2000), 263
- [177] ROCHON, P. ; BISSONNETTE, D. ; NATANSOHN, A. ; XIE, S.: *Applied Optics* **32** (1993), 7277
- [178] TRIPATHY, S. K. ; KIM, D. Y. ; KUMAR, J. ; LI, L. ; XIANG, X. L.: *Naval Research Reviews* **XLIX 2** (1997), 31
- [179] KIM, D. Y. ; LEE, T. S. ; WANG, X. ; JIANG, X. L. ; LI, L. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S. K.: *Proceedings of SPIE* **2998** (1997), 195
- [180] RAMANUJAM, P. S. ; HOLME, N. C. R. ; NIKOLOVA, L. ; BERG, R. H. ; HVILSTED, S. ; KRISTENSEN, E. T. ; KULINNA, C. ; NIELSEN, A. B. ; PEDERSEN, M.: *Proceedings of SPIE* **3011** (1997), 319
- [181] RAMANUJAM, P. S. ; HOLME, N. C. R. ; NIKOLOVA, L. ; HVILSTED, S. ; PEDERSEN, M. ; BERG, R. H. ; RASMUSSEN, P. H.: *Polymer Preprints* **39** (1998), 290
- [182] HOLME, N. C. R. ; NIKOLOVA, L. ; HVILSTED, S. ; RASMUSSEN, P. H. ; BERG, R. H. ; RAMANUJAM, P. S.: *Applied Physics Letters* **74** (1999), 519
- [183] NUNZI, J.-M. ; FIORINI, C. ; DE VEYRAC, G. ; RAIMOND, P. ; MAURIN, I.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology* **353** (2000), 427
- [184] HELGERT, M. ; WENKE, L. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Applied Physics B* **72** (2001), 429
- [185] JIANG, X. L. ; LI, L. ; KUMAR, J. ; KIM, D. Y. ; TRIPATHY, S. K.: *Applied Physics Letters* **72** (1998), 2502
- [186] FUKUDA, T. ; SUMARU, K. ; KIMURA, T. ; MATSUDA, H.: *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **145** (2001), 35
- [187] IKAWA, T. ; MITSUOKA, T. ; HASEGAWA, M. ; TSUCHIMORI, M. ; WATANABE, O. ; KAWATA, Y.: *Physical Review B* **64** (2001), 195408
- [188] HASEGAWA, M. ; IKAWA, T. ; TSUCHIMORI, M. ; O. WATANABE, Y. K.: *Macromolecules* **34** (2001), 7471
- [189] KEUM, C.-D. ; IKAWA, T. ; TSUCHIMORI, M. ; WATANABE, O.: *Macromolecules* **36** (2003), 4916
- [190] FUKUDA, T. ; MATSUDA, H. ; VISWANATHAN, N. K. ; TRIPATHY, S. ; KUMAR, J. ; SHIRAGA, T. ; KATO, M. ; NAKANISHI, H.: *Synthetic Metals* **102** (1999), 1435

- [191] KIM, Y. ; LI, L. ; JIANG, X. L. ; SHIVSHANKAR, V. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S. K.: *Macromolecules* **28** (1995), 8835
- [192] AOSHIMA, Y. ; EGAMI, C. ; KAWATA, Y. ; SUGIHARA, O. ; TSUCHIMORI, M. ; WATANABE, O. ; FUJIMURA, H. ; OKAMOTO, N.: *Polymers for Advanced Technologies* **11** (2000), 575
- [193] SÁNCHEZ, C. ; HVILSTED, R. Alcalá S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Applied Physics Letters* **77** (2000), 1440
- [194] BUBITZ, D. ; HELGERT, M. ; FLECK, B. ; WENKE, L. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Applied Physics B* **70** (2000), 863
- [195] BIAN, S. ; LIU, W. ; WILLIAMS, J. ; SAMUELSON, L. ; KUMAR, J. ; TRIPATHY, S.: *Chemistry of Materials* **12** (2000), 1585
- [196] LABARTHET, F. L. ; SOURISEAU, C.: *Journal of Raman Spectroscopy* **27** (1996), 491
- [197] MACDONALD, R. ; SCHULZ, R. ; SCHREIBER, S.: *Proceedings of SPIE* **3800** (1999), 2
- [198] LABARTHET, F. L. ; BUFFETEAU, T. ; SOURISSEAU, C.: *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998), 5754
- [199] LABARTHET, F. L. ; BRUNEEL, J.-L. ; BUFFETEAU, T. ; SOURISSEAU, C. ; HUBER, M. R. ; ZILKER, S. J. ; BIERINGER, T.: *Physical Chemistry Chemical Physics* **2** (2000), 5154
- [200] STRACKE, A. ; WENDORFF, J. H. ; GOLDMANN, D. ; JANIETZ, D. ; STILLER, B.: *Advanced Materials* **12** (2000), 282
- [201] MEIER, J. G. ; RUHMANN, R. ; STUMPE, J.: *Macromolecules* **33** (2000), 843
- [202] MUNN, R. W.: *Journal of Chemical Physics* **113**, (2001), 5404
- [203] LEE, A. L. ; WAND, J.: *Nature* **411** (2001), 501
- [204] RICKAYZEN, G. ; POWLES, J. G.: *Journal of Chemical Physics* **114** (2001), 4333
- [205] NEU, P. ; SILBEY, R. ; ZILKER, S. J. ; HAARER, D.: *Physical Review B* **56** (1997), 56
- [206] LEOPOLD, A. ; WOLFF, J. ; BALDUS, O. ; HUBER, M. R. ; BIERINGER, T. ; ZILKER, S. J.: *Journal of Chemical Physics* **113** (2000), 833
- [207] LEFIN, P. ; FIORINI, C. ; NUNZI, J.-M.: *Proceedings of SPIE* **2998** (1997), 304
- [208] LEFIN, P. ; FIORINI, C. ; NUNZI, J.-M.: *Pure Applied Optics* **7** (1998), 71
- [209] LEFIN, P. ; FIORINI, C. ; NUNZI, J.-M.: *Optical Materials* **9** (1998), 323
- [210] BUBLITZ, D. ; FLECK, B. ; WENKE, L.: *Applied Physics B* **72** (2001), 931
- [211] BIAN, S. ; LI, L. ; KUMAR, J. ; KIM, D. Y. ; WILLIAMS, J. ; TRIPATHY, S. K.: *Applied Physics Letters* **73** (1998), 1817
- [212] BALDUS, O. ; ZILKER, S. J.: *Applied Physics B* **72** (2001), 425
- [213] PEDERSEN, T. G. ; JOHANSEN, P. M. ; HOLME, N. C. R. ; RAMANUJAM, P. S.: *Physical Review Letters* **80** (1998), 89

- [214] REY, A. D.: *Liquid Crystals* **26** (1999), 913
- [215] FOLCH, R. ; CASADEMUNT, J. ; HERNÁNDEZ-MACHADO, A.: *Physical Review E* **61** (2000), 6632
- [216] SUMARU, K. ; FUKUDA, T. ; KIMURA, T. ; MATSUDA, H. ; YAMANAKA, T.: *Journal of Applied Physics* **91** (2002), 3421
- [217] BATTERMAN, B. W. ; COLE, H.: *Reviews of Modern Physics* **36** (1964), 681
- [218] KOGELNIK, H.: *Bell System Technical Journal* **48** (1969), 2909
- [219] GAYLORD, T. K. ; MOHARAM, M. G.: *Proceedings of the IEEE* **73** (1985), 894
- [220] MARX, E. ; GERMER, T. A. ; VORBURGER, T. V.: *Applied Optics* **39** (2000), 4473
- [221] TISHCHENKO, A. V.: *Pure Applied Optics* **7** (1998), 1425
- [222] YAMAKITA, J. ; ROKUSHIMA, K. ; MORI, S.: *Proceedings of SPIE* **815** (1987), 153
- [223] www.gsolver.com
- [224] www.pcgrate.com
- [225] POPOV, E. ; MASHEV, L. ; MAYSTRE, D.: *Optics Communications* **65** (1988), 97
- [226] NEVIÈRE, M.: *Journal of the Optical Society of America A* **8** (1991), 1468
- [227] QUATE, C. F. ; WILKINSON, C. D. W. ; WINSLOW, D. K.: *Proceedings of the IEEE* **53** (1965), 1604
- [228] MCPHEDRAN, R. C. ; MAYSTRE, D.: *Optica Acta* **21** (1974), 413
- [229] POPOV, E.: *Progress in Optics* **31** (1993), 139
- [230] WIRGIN, A.: *Journal of the Optical Society of America* **73** (1983), 1028
- [231] DEN BOGGENDE, A. J. F. ; DE KORTE, P. A. J. ; VIDELER, P. H. ; BRINKMAN, A. C. ; KAHN, S. M. ; CRAIG, W. W. ; HAILEY, C. J. ; NEVIÈRE, M.: *Proceedings of SPIE* **982** (1988), 283
- [232] BORN, M.: *Optik*. Springer, 1972
- [233] PETIT, R.: *Electromagnetic Theory of Gratings*. Springer, 1980
- [234] RUSSEL, P. St. J.: *Physics Reports* **71** (1981), 209
- [235] SOLYMAR, L. ; COOKE, D. J.: *Volume holography and volume gratings*. Academic Press, 1981
- [236] HUTLEY, M. C.: *Diffraction Gratings*. Academic Press, 1982
- [237] POPOV, E. ; MASHEV, L.: *Optica Acta* **33** (1986), 593
- [238] BECKMANN, P. ; SPIZICHINO, A.: *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*. Artech House, 1987
- [239] LOEWEN, E. G. ; POPOV, E.: *Diffraction Gratings and Applications*. Marcel Dekker, 1997

- [240] RAKELS, J. H.: *Nanotechnology* **7** (1996), 43
- [241] EICH, M. ; WENDORFF, J.: *Journal of the Optical Society of America B* **7** (1990), 1428
- [242] KAGANER, V. M. ; JENICHEN, B. ; PLOOG, K. H.: *Physica B* **268** (2000), 268
- [243] RÖNTGEN, W. C.: *Nature* **53** (1896), 274
- [244] HÄNSEL, H. ; NEUMANN, W.: *Physik: Elektrizität, Optik, Raum und Zeit*. Spektrum, 1993
- [245] COMPTON, A. H. ; DOAN, R. L.: *PNAS* **11** (1925), 598
- [246] SCHMAHL, G. ; RUDOLPH, D.: *Progress in Optics* **14** (1976), 195
- [247] SPEER, R. J.: *Space Science Instrumentation* **2** (1976), 463
- [248] FRANKS, A.: *Scientific Progress* **64** (1977), 371
- [249] LENGLER, B.: *Naturwissenschaften* **88** (2001), 249
- [250] ALS-NIELSEN, J. ; MCMORROW, D.: *Elements of Modern X-ray Physics*. J. Wiley, 2001
- [251] TOLAN, M. ; PRESS, W. ; BRINKOP, F. ; KOTTHAUS, J. P.: *Physical Review B* **51** (1995), 2239
- [252] YONEDA, Y.: *Physical Review* **131** (1963), 2010
- [253] PARRATT, L. G.: *Physical Review* **95** (1954), 359
- [254] SINHA, S. K. ; SIROTA, E. B. ; GAROFF, S. ; STANLEY, H. B.: *Physical Review B* **38** (1988), 2297
- [255] HOLY, V. ; BAUMBACH, T.: *Physical Review B* **49** (1994), 49
- [256] SINHA, S. K.: *Journal de Physique III France* **4** (1994), 1543
- [257] SINHA, S. K.: *Physica A* **224** (1996), 140
- [258] YAROSHCHUK, O. ; AGRA, D. M. G. ; ZAKREVSKYY, Y. ; CHIEN, L.-C. ; LINDAU, J. ; KUMAR, S.: *Liquid Crystals* **28** (2001), 703
- [259] ROCHON, P. ; DRNOYAN, V. ; NATANSOHN, A.: *Proceedings of SPIE* **3491** (1998), 306
- [260] TRIPATHY, S. K. ; VISWANATHAN, N. K. ; BALASUBRAMANIAN, S. ; KUMAR, J.: *Polymers for Advanced Technologies* **11** (2000), 570
- [261] NIKOLOVA, L. ; PETROVA, T. ; IVANOV, M. ; TODOROV, T. ; NACHEVA, E.: *Journal of Modern Optics* **39** (1992), 1953
- [262] KIRSCH, A.: *Inverse Problems* **10** (1994), 145
- [263] LATZ, A. ; LETZ, M.: *The European Physical Journal B* **19** (2001), 323
- [264] JONES, R. C.: *Journal of the Optical Society of America* **31** (1941), 488
- [265] NIKOLOVA, L. ; TODOROV, T.: *Optica Acta* **31** (1984), 579

- [266] LABARTHET, F. L. ; BUFFETEAU, T. ; SOURISSEAU, C.: *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998), 2654
- [267] LABARTHET, F. L. ; ROCHON, P. ; NATANSOHN, A.: *Applied Physics Letters* **75** (1999), 1377
- [268] NIKOLOVA, N. C. R. Holme L. ; HVILSTED, S. ; RAMANUJAM, P. S.: *Recent Research Developments in Applied Physics* **2** (1999), 177
- [269] KAKICHASHIVILI, Sh. D. ; KILOSANDIZE, B. N.: *Optics and Spectroscopy* **65** (1989), 243
- [270] MAGONOV, S. N. ; ELINGS, V. ; WHANGBO, M.-H.: *Surface Science* **375** (1997), L385
- [271] CODLING, K. ; KUNZ, C. (Hrsg.): *Synchrotron Radiation Techniques and Applications*. Springer, 1979
- [272] PIETSCH, U. ; ROCHON, P. ; NATANSOHN, A.: *Advanced Materials* **12** (2000), 1129
- [273] HECK, B. ; HUGEL, T. ; IJIMA, M. ; SADIKU, E. ; STROBL, G.: *New Journal of Physics* **1** (1999), 17.1
- [274] PIETSCH, U.: Patentschrift (2001), DE 199 56 162 A1
- [275] TURNER, D. W. ; BAKER, C. ; BAKER, A. D. ; BRUNDLE, C. R.: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience, 1970
- [276] BARR, T. L.: *Modern ESCA*. CRC Press, 1994
- [277] NORDBERG, R. ; ALBRIDGE, R. G. ; BERGMARK, T. ; ERICSON, U. ; HEDMAN, J. ; NORDLING, C. ; SIEGBAHN, K. ; LINDBERG, B. J.: *Arkiv för Kemi* **28** (1967), 257
- [278] GELIUS, U.: *Journal of electron spectroscopy* **5** (1974), 985
- [279] WEBER, R. ; WINTER, B. ; HERTEL, I. V. ; STILLER, B. ; SCHRADER, S. ; BREHMER, L. ; KOCH, N.: *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), 7768
- [280] HEINER, C.: 2003. – private Mitteilung
- [281] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1992