



UNIVERSITÄT POTSDAM

BACHELORARBEIT

Ultraschnelle Akustik in Azobenzene-Nanostrukturen

Autor:
Julia KIRCHNER

Themensteller und erster
Gutachter :
Prof. Dr. Matias BARGHEER
Zweiter Gutachter :
Prof. Dr. Svetlana SANTER

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Institut für Physik und Astronomie
08.11.2018

Kurzfassung

In meiner Bachelorarbeit untersuche ich akustische Wellenpakete in Quarzglas und organischem Polymethylmethacrylat (PMMA) mittels optischer Pump-Probe-Spektroskopie. Für die Erzeugung der Wellenpakete wurden dünne Polyelektrolytschichten auf den Substraten aufgebracht, deren optisch aktiven Bestandteil Azobenzene-Moleküle bilden. Wohldefinierte Schichten in der Größenordnung 100 nm wurden mittels Layer-by-Layer-Verfahren hergestellt. Für den Vergleich mit größeren Schichtdicken im Mikrometerbereich wurde jeweils eine Probe nach dem One-drop-Verfahren angefertigt.

Das durch Anregung der Azobenzene-Moleküle im Polymerfilm generierte Wellenpaket entsteht aus der kohärenten Überlagerung akustischer Phononenmoden. Zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen nutzen die Brillouin-Streuung optischer Photonen an den akustischen Phononen. Die gestreuten Photonen interferieren mit denen, die an der Probenoberfläche reflektiert werden. Aus der damit verbundenen periodischen Änderung der Reflexivität, deren Periodendauer mit der Wellenlänge der Photonen wächst, wurde die materialspezifische Schallgeschwindigkeit extrahiert.

Mit sichtbaren Wellenlängen kann nur ein Teil des Phononenspektrums des akustischen Wellenpakets nachgewiesen werden. Erste Experimente mit mikrometerdicken Schichten zeigten, dass bei Quarzproben eine markante Impedanzfehlanpassung vorliegt. Sie führt dazu, dass sich das Signal nur in der Multischicht, nicht aber im Substrat analysieren lässt. Aus diesem Grund wurden im Folgenden dünnere Schichten unter 100 nm untersucht. Bei diesen Proben konnte durch eine Verarbeitung der Pump-Probe-Messdaten das gemessene Phononenspektrum dargestellt werden. Vorhergegangene Überlegungen zum Experiment wurden in einer Simulation verwendet, um das generierte Phononenspektrum zu modellieren. Die Messdaten lieferten für PMMA eine Übereinstimmung im optisch zugänglichen Bereich. Für Quarz weicht das Modell für Polyelektrolytschichten über 30 nm von der Messung ab, so dass für künftige Untersuchungen die Berücksichtigung weiterer Parameter im theoretischen Modell nahegelegt wird.

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe der Udkm-Gruppe. Ich habe immer gern in dieser Gruppe gearbeitet und bin dankbar für die positive Atmosphäre und die Hilfsbereitschaft, die mir von jedem entgegengebracht wurde. Allen voran möchte ich mich bei Prof. Matias Bargheer und meinem Betreuer Dr. Marc Herzog für ihre kontinuierliche und wegweisende Unterstützung bei diesem Projekt bedanken. Die ausgiebigen Gespräche und Diskussionen von Messdaten waren für mich sehr wertvoll und haben mein Verständnis in diesem Gebiet jedes Mal gesteigert. Danke, dass ihr euch stets die Zeit für meine Fragen genommen habt.

Als nächstes möchte ich Georg Hanisch und Prof. Qianling Cui erwähnen, die mich geduldig in die Probenherstellung eingewiesen haben. Durch die gemeinsame Arbeit konnte ich auch in der Vorgehensweise im Chemielabor zahlreiche neue Erkenntnisse gewinnen. Auch bei unerwarteten Messergebnissen oder Schwierigkeiten mit der Datenverarbeitung waren Georgs Hinweise für mich sehr hilfreich, vielen Dank dafür!

Vor allem bei technischen Problemen konnte ich immer auf die Hilfe von Jan-Etienne Pudell und Lisa Willig zählen, für deren Einsatz ich mich an dieser Stelle ebenfalls bedanken möchte. Gleiches gilt für Alexander von Reppert, dessen Formatierungsvorlage ich für diese Arbeit verwenden durfte.

Dr. Matthias Rössle hat mir geholfen, die Ellipsometriemessungen in dieser Arbeit vorzunehmen und auszuwerten. Für seine verständlichen Erklärungen des Messprinzips und die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen bin ich sehr dankbar.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich die ganze Zeit unterstützt hat. Eure motivierenden Worte haben ganz wesentlich dazu beigetragen, dass ich diese Arbeit rechtzeitig beenden konnte. Danke, dass ihr es mir nicht übel genommen habt, dass ich während eures Besuches gelegentlich für ein paar Stunden im anderen Zimmer verschwinden musste. Zuletzt möchte ich hier auch meine Schwester Sonja wertschätzen, die während meiner täglichen Python Sessions gegen Ende der Arbeit den Haushalt und das Catering im Griff hatte.

Vielen Dank euch allen!

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Probenherstellung und -charakterisierung	3
2.1	Materialien	3
2.1.1	Polyelektrolyte	3
2.1.2	Substrate	5
2.2	Probenherstellung	5
2.3	Probencharakterisierung	7
2.3.1	Spektroskopie	7
2.3.2	Ellipsometrie	9
3	Experimentelles Setup	11
3.1	Grundlagen	11
3.2	Aufbau	12
4	Ergebnisse und Diskussion	14
4.1	Streuung von Photonen an akustischen Schallwellen	14
4.2	Relative Reflexivitätsänderung in PMMA und Quarz	16
4.3	Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in den Substraten	19
4.4	Schichtdicken- und substratabhängige Untersuchungen	21
5	Interpretation	23
5.1	Lineares Federmodell	23
5.2	Vergleich von Simulation und Messung	24
6	Zusammenfassung und Fazit	29
	Literaturverzeichnis	30

1 Einführung

Viele Prozesse, die in der heutigen Forschung von Interesse sind, spielen sich auf der Nanometerskala ab. Ultraschnelle Akustik ist eine Methode, mit der sich zeitaufgelöste Informationen über Strukturen dieser Größenordnung gewinnen lassen. Der Begriff Akustik bezeichnet dabei die aus dem Alltag bekannte Ausbreitung von Schallwellen in einem Medium. Für die Erzeugung der Schallwellen, deren quantisierte Einheiten als Phononen bezeichnet werden, wird eine dünne Schicht auf das untersuchte Medium aufgebracht. Unter Bestrahlung mit einem hochintensiven Laserpuls verändert sich ihre Dicke und generiert eine Dichtemodulation, die sich in Form kohärenter Phononen ausbreitet.

Die Brillouin-Streuung optischer Photonen an den akustischen Phononen ist von großer Bedeutung für die Bestimmung elastischer und photoelastischer Eigenschaften.[1] Vor allem bei der Untersuchung kristalliner Strukturen mit Metallfilmen ist die ultraschnelle Akustik ein etabliertes Verfahren.[2, 3] In jüngster Zeit wurde die Methode auf organische Materialien erweitert. Auch für die Beobachtung von lebenden Zellen wurde sie bereits erfolgreich angewandt.[4] Ein großer Vorteil liegt dabei in der hohen Auflösung, die ohne fluoreszente Marker auskommt. Die in der Festkörperphysik üblichen metallischen Schichten, die als Schallwandler fungieren, sind hier ungeeignet, da sich ihre Dichte und Ausbreitungsgeschwindigkeit massiv von der organischer Substanzen unterscheidet.[5] Das Resultat ist eine Impedanzfehlانpassung, die dazu führt, dass nur ein geringer Teil der Phononen bis in die Zellen vordringt. Ein Großteil wird zuvor an den Grenzflächen reflektiert. Organische Schichten liefern eine Lösung für dieses Problem. Mit Hilfe des Layer-by-Layer-Verfahrens lassen sich zuverlässig homogene Schichten im Nanometerbereich auf das Substrat aufbringen.[6] Da die Schicht durch einen optischen Laserpuls angeregt werden soll, muss in das Vielschichtsystem ein photosensitives Molekül eingebracht werden. Das von vielen Forschungsgruppen studierte Molekül mit dem Trivialnamen Azobenzen erfüllt diese Voraussetzung. Aufgrund seiner optisch anregbaren Isomerisation, durch die einer seiner Phenylringe umklappt, ist es als „molekularer Schalter“ bekannt. Nach dem jetzigen Kenntnisstand verursacht die thermische Ausdehnung bei Bestrahlung mit Laserlicht im Absorptionsbereich die Entstehung akustischer Pulse.[7]

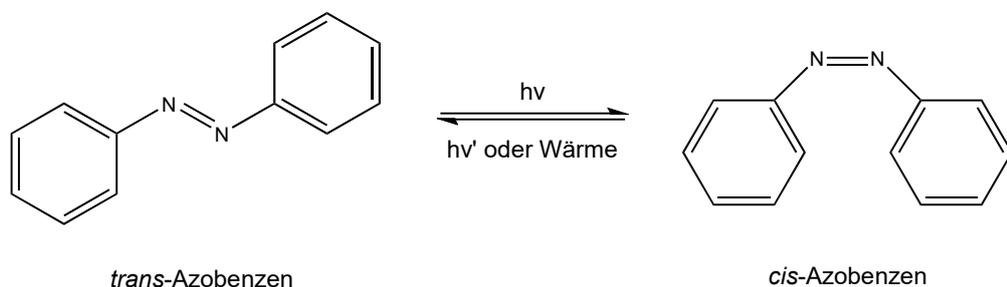


Abbildung 1.1: Das Molekül $C_{12}H_{10}N_2$ mit dem Trivialnamen Azobenzen vollzieht bei Bestrahlung mit UV-Licht und bei Erwärmung eine trans-cis-Isomerisation. Es verhält sich in diesem Sinne wie ein Schalter auf molekularer Ebene.

Viele Experimente in der Grundlagenforschung verwenden Quarzglas als Substrat, dessen Impedanz gegenüber dem organischen Azobenzen nicht ideal angepasst ist. Aus diesem Grund

propagiert nur ein geringer Anteil des akustischen Pulses bis in das Substrat. PMMA als ebenfalls organisches Material wurde bereits als geeignetes Substrat identifiziert, um intensive Signale über längere Zeiträume beobachten zu können.

In der Zellforschung sind akustische Wellen als Alternative zu vergleichsweise großen Wellenlängen des sichtbaren Lichts von Interesse.[4] Dafür ist es essentiell, das verfügbare Phononenspektrum zu studieren. Von Bojahr et. al [8] wurden Experimente an metallischen Proben durchgeführt, die ein zeitlich variierendes Intensitätsprofil nach hochintensiver Anregung zeigen. In dieser Arbeit beschränke ich mich auf niedrige Fluenzen im Bereich 1 mJ/cm^2 , die für Experimente mit organischen Materialien üblich sind. Dabei konzentriere ich mich auf eine Beeinflussung des Spektrums durch Variation der aufgetragenen Schichtdicke. Außerdem untersuche ich die Auswirkung des Substratmaterials. Ein kontrollierter Umgang mit diesen Parametern ermöglicht es, das Maximum des Spektrums in den sichtbaren Bereich zu legen, so dass die Intensitäten optisch messbarer Phononen möglichst groß sind.

2 Probenherstellung und -charakterisierung

Im Hinblick auf die Anwendung in der Zellforschung stelle ich Proben mit organischen Polyelektrolytschichten her. Dieses Kapitel gibt eine Übersicht der dafür verwendeten Polyelektrolyte und der Substrate. Anschließend werden die Methoden dokumentiert, die ich für die Herstellung dünner Schichten von unter 100 nm und dickerer Schichten im Mikrometerbereich verwendet habe. Danach erfolgt eine Charakterisierung der Proben mittels Transmissions- und Reflexionsspektroskopie sowie Ellipsometrie.

2.1 Materialien

2.1.1 Polyelektrolyte

Ein Polyelektrolyt ist ein Polymer, in dem die Wiederholeinheiten eine Elektrolytgruppe beinhalten, welche aufgrund von entropiegetriebenen Prozessen in einer Lösung dissoziiert. [7] Aufgrund der abgespaltenen Gruppe bekommt das Polymer eine Ladung, so dass andere geladene Polymere durch elektrostatische Wechselwirkung an es gebunden werden können. Alle verwendeten Chemikalien wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die einzelnen Lösungen wurden für 15 Minuten ins Ultraschallbad gegeben, um die optimale Vermischung zu gewährleisten.

PEI Polyethylenimin ist ein verzweigtes Polymer, welches aus Aminogruppen der Form RNH-R besteht, die durch aliphatische Kohlenwasserstoffe CH_2CH_2 getrennt sind. Wenn es in Wasser gelöst wird, gibt es Anionen ab und ist dann selbst positiv geladen. Dadurch, dass das Molekül stark verzweigt ist, haftet es gut an Oberflächen. Bei der Probenpräparation ist es deshalb geeignet, um die Verbindung zwischen dem Substrat und den Schichten der anderen Polyelektrolyte herzustellen (Abb. 2.4). Um 10 ml PEI-Lösung herzustellen, habe ich 0,1 g PEI in Wasser gegeben.

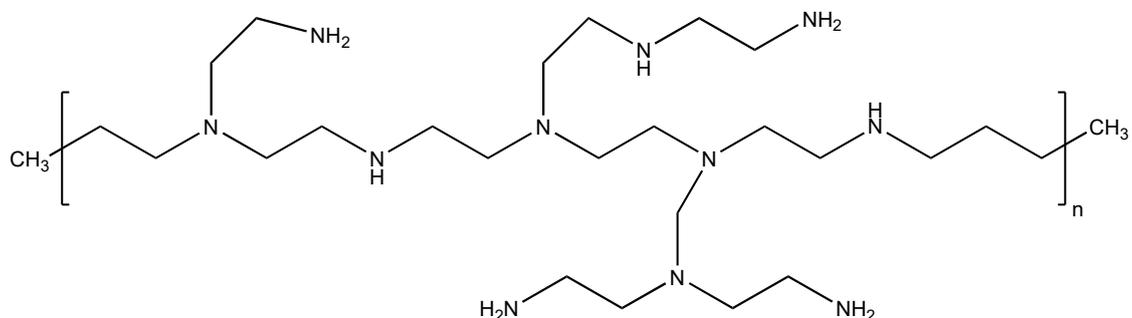


Abbildung 2.1: Strukturformel von PEI

PSS Polystyrensulphonat ist ein linearer Polyelektrolyt, der durch Addition von funktionellen R-SO_3^- Gruppen an Polystyrene entsteht. Häufig wird es in der Natriumform verwendet. Wie

andere lineare Polymere ist es sehr gut wasserlöslich und zerfällt unter Abgabe eines Natrium-Kations. Folglich ist das gelöste Polymer negativ geladen. Für die Vorbereitung von 20 ml PSS-Lösung wurden 0,81 g NaCl mit 0,02 g PSS in Wasser gegeben. Durch die Ionen des Salzes wird die Oberflächenladung auf den Polymerketten abgeschirmt. Dies hat einen Einfluss auf das Schichtwachstum.[9]

PAH Polyallylaminhydrochlorid ist wie PSS ein linearer Polyelektrolyt und somit gut in Wasser löslich. Dies geschieht unter Bildung von Kationen. PAH ist daher positiv geladen. 20 ml PAH-Lösung habe ich hergestellt, indem ich 0,23 g NaCl und 0,02 g PAH in jeweils 10 ml Wasser gegeben habe. Die einzelnen Komponenten wurden fünf Minuten ins Ultraschallbad gestellt, bevor sie zusammengefügt wurden.

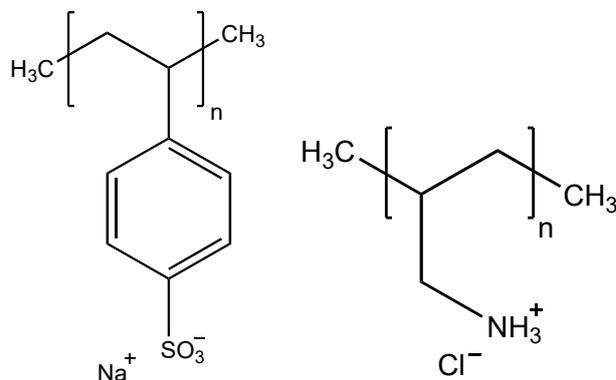


Abbildung 2.2: Links: Strukturformel von PSS, rechts: Strukturformel von PAH

PAzo Poly [1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo) benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, Natriumsalz] ist ein photosensitives anionisches Polymer. Es absorbiert in einem breiten spektralen Bereich mit der zentralen Wellenlänge von 365 nm. Ein Anregepuls des Ti:Saphir-Lasers, dessen zweite Harmonische bei 398 nm liegt, kann sowohl diese Absorptionsbande anregen, die zu einer *trans-cis*-Isomerisierung führt, als auch die schwächere rotverschobene Absorption, die eine Rück-Isomerisierung treibt.[10] Messungen von S. Mitzscherling[7] deuten darauf hin, dass nicht primär die Isomerisierung, sondern eher die laserinduzierte thermische Ausdehnung für die Nutzbarkeit von PAzo als Schallwandler verantwortlich ist.

Für die Vorbereitung der Lösung wurden 0,23 g NaCl und 0,02 g PAzo separat in jeweils 10 ml Wasser gelöst. Anschließend wurden beide Lösungen für fünf Minuten ins Ultraschallbad gegeben und dann zusammengefügt.

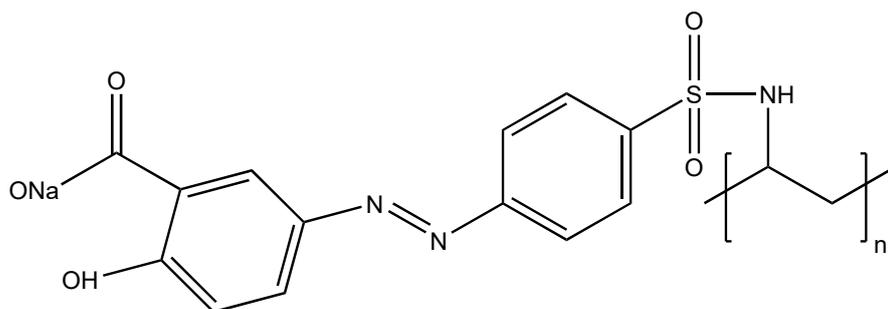


Abbildung 2.3: Strukturformel von PAzo

2.1.2 Substrate

Die von mir verwendeten zylindrischen Präparate haben einen Durchmesser von 24,5 mm und eine Dicke von 1,58 mm. Dünnere Scheiben brechen sehr leicht, da sie im Probenhalter mittels feiner Schrauben ausgerichtet werden.

Quarz Quarzglas wird aus reinem SiO_2 hergestellt, indem dieses aufgeschmolzen und anschließend abgekühlt wird. Ein anderer, häufig gebrauchter Name ist Silica. Durch die Reinheit des Stoffes erhält man eine perfekte Transmission von Licht im UV-Vis-Bereich zwischen 300 und 750 nm.

PMMA Polymethylmethacrylat wird auch als Acrylglas bezeichnet und ist ein transparenter Kunststoff. Er absorbiert im UV-Bereich ab einer Wellenlänge von 390 nm (Abschnitt 2.3.1), so dass darüber stattfindende Absorptionen dem Azobenzen zugeschrieben werden können. Da insbesondere die Impedanz der Polyelektrolytschicht ähnelt, ist es als Substrat gut geeignet. Diese Eigenschaft wird in Abschnitt 4.2 ausführlicher diskutiert.

2.2 Probenherstellung

Für die ersten Messreihen wurden dünne Polyelektrolytschichten auf Quarz oder PMMA Scheiben aufgebracht. Um Proben mit hoher struktureller Genauigkeit herzustellen, wurde das in der Arbeitsgruppe etablierte Layer-by-Layer-Verfahren als geeignete Methode identifiziert.[11]

Substratsäuberung Vor dem Auftragen der Schichten wurden die Substrate gereinigt. Dafür wurden die Quarz-Scheiben in einer $\text{H}_2\text{SO}_4/(30\% \text{H}_2\text{O}_2)$ (3:1) „Piranha“ Lösung über mehrere Stunden von mikroskopischen Rückständen befreit und hydrophobisiert.[12] Für die PMMA-Scheiben wurde dieser erste Schritt übersprungen, da die verwendete Schwefelsäure stark ätzend auf organische Materialien wirkt. Das weitere Verfahren unterscheidet sich für die Substrate nicht. Nach mehrmaligem Waschen der Scheiben in destilliertem Wasser wurden sie mit gasförmigem Stickstoff getrocknet.

Layer-by-Layer-Verfahren Das rotationsgestützte Layer-by-Layer-Verfahren ist eine gängige Methode, um dünne Multilayerstrukturen homogener Schichtdicken zu erzeugen.[11] Hierbei macht man sich die Ladung der beteiligten Polyelektrolyte zunutze, welche abwechselnd aufgebracht werden.

Um dünne Doppelschichten aus PAzo/PAH und PSS/PAH auf die Substrate aufzutragen, wird ein Spincoater verwendet, auf dem sie mit 3000 Umdrehungen pro Minute (rpm) rotieren. Es ist wichtig, die Scheiben genau in der Mitte zu positionieren, um die Homogenität der Schichten zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang müssen auch die Polymerlösungen genau mittig aufgetragen werden. Damit die Polyelektrolyte zuverlässig an das Substrat binden, wird anfänglich eine einzelne PEI-Polyelektrolytschicht aufgebracht und sofort mit destilliertem Wasser abgewaschen. Für ungefähr 40 s muss die Probe trocknen, bevor die nächste Schicht aufgetragen werden kann. Dieser Vorgang wird abwechselnd mit PAzo/PAH und PSS/PAH wiederholt. Ein schnelles Reinigen mit destilliertem Wasser ist wichtig, um Molekülreste und zurückbleibendes NaCl zu entfernen. Verspätetes Waschen kann zur Kristallisation des NaCl führen, was Inhomogenitäten der Schichtdicke zur Folge hat.[5] Der Ablauf des Layer-by-Layer-Verfahrens ist schematisch in

Abbildung 2.5 dargestellt.

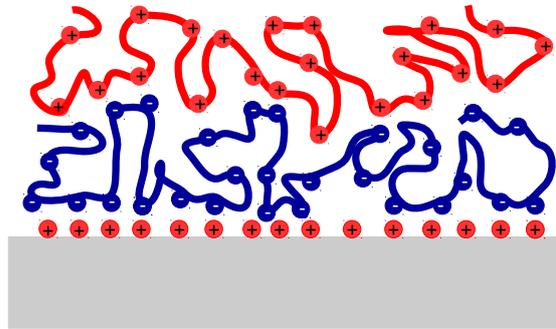


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung zur Probenanordnung auf dem Substrat durch Layer-by-Layer-Verfahren. Das Substrat erhält durch Auftragen einer PEI-Schicht positive Oberflächenladungen. Als nächstes folgt eine anionische Polyelektrolytlösung. Wegen der Coulombwechselwirkung wird ein Teil an das Substrat gebunden, überschüssige Lösung wird im Waschvorgang entfernt. Der Vorgang wird abwechselnd mit kationischer und anionischer Lösung wiederholt, so dass eine Schicht aus mehreren Doppellagen entsteht.

One-drop-Verfahren Für die Herstellung dickerer Schichten im Mikrometerbereich kann man das schnellere One-drop-Verfahren (OD-Verfahren) verwenden. Dafür habe ich 0,25 g PAzo in kleinen Portionen in eine Lösung aus 975 μl Etoxyethanol und 25 μl Ethylenglycol gegeben und gut geschüttelt.

Um eine Polymerschicht mit ungefähr 1 μm Dicke auf dem Substrat aufzubringen, wurde ein Tropfen der 250 mg/ml konzentrierten Lösung im Zentrum der Scheibe platziert.[13] Im Spincoater rotierte die Probe anschließend eine Minute bei 7000 rpm. Der Nachteil dieser Methode liegt in der ungleichmäßigen Schichtdicke und ihrer Inhomogenität.

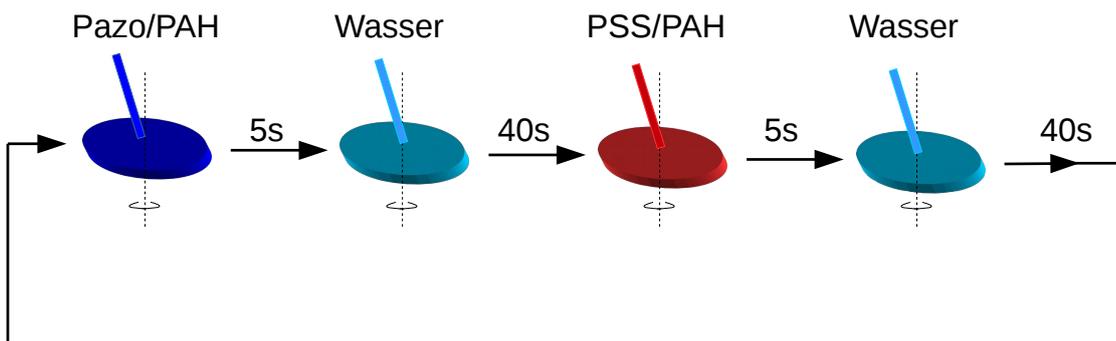


Abbildung 2.5: Schematischer Ablauf der Probenherstellung im Layer-by-Layer-Verfahren. Nach Auftragen einer einzelnen PEI-Schicht werden abwechselnd die PAzo/PAH- und die PSS/PAH-Lösung adsorbiert. Dazwischen wird überschüssige Lösung mit destilliertem Wasser entfernt. Nach jedem Spülen muss 40 Sekunden gewartet werden bis die Schicht getrocknet ist.

Probenübersicht Durch die beschriebenen Verfahren wurden mehrere Proben angefertigt. Eine Übersicht ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Substrat	PMMA					Quarz			
Probennummer	05	10	09	04	G03	11	12	07, 01	02
Anzahl Schichten	0	20	25	30	OD	10	20	30	OD
Schichtdicke [nm]	0	56	67	78	1370	30	60	90	920

Tabelle 2.1: Bezeichnung und Eigenschaften der in dieser Arbeit präsentierten Proben. Die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie bestimmt. Die OD-Probe auf PMMA wurde von Georg Hanisch im Rahmen seiner bisher unveröffentlichten Masterarbeit angefertigt und untersucht. Für einen Vergleich mit meinen Proben wurden mir die entsprechenden Daten freundlicherweise von ihm zur Verfügung gestellt.

2.3 Probencharakterisierung

Für die Charakterisierung meiner Proben habe ich auf drei Methoden zurückgegriffen. Statische UV-Vis-Transmissionsspektren geben Aufschluss über die Absorption der Materialien. Entsprechende Reflexionsspektren zeigen bei ausreichender Schichtdicke charakteristische Interferenzmuster. Die Schichtdicke und der Brechungsindex der Polyelektrolytschicht wurden mittels Ellipsometrie bestimmt.

2.3.1 Spektroskopie

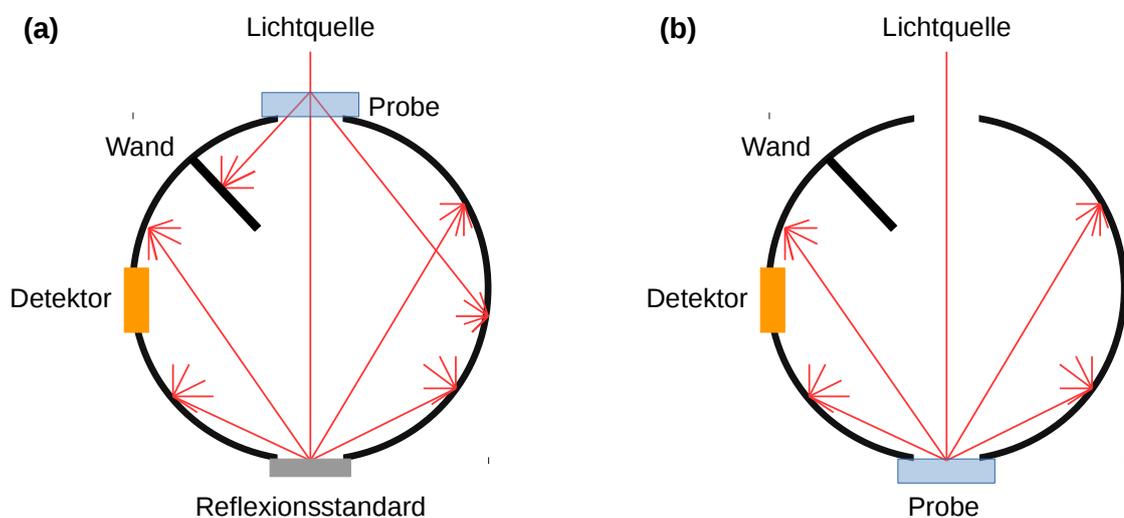


Abbildung 2.6: Schematische Funktionsweise einer Ulbricht-Kugel für Messungen (a) in Transmission und (b) in Reflexion.

Für die statische UV-Vis-Transmissions- und Reflexionsspektroskopie wurde ein UV-Vis-NIR-Spektrometer (VARIAN CARY 5000) der Firma Agilent Technologies verwendet. Eine integrierende Ulbricht-Kugel, schematisch dargestellt in Abb. 2.6, ermöglicht die Aufnahme von Transmissions- und Reflexionsmessungen. Erstere geben Aufschluss über die Absorptionsbanden der Proben und die Tiefe des Absorptionspeaks ist ein Maß für die Anzahl der absorbierenden Azobenzenschichten.

In Abbildung 2.7 sind die Messungen ausgewählter Schichtdicken sowohl auf PMMA als auch auf Quarz dargestellt. Aus dem Verlauf der Absorptionskurven des reinen PMMA-Substrates kann

man die vollständige Absorption im UV-Bereich bei Wellenlängen unterhalb von 390 nm ablesen. Die Absorption der beschichteten Proben setzt schon bei höheren Wellenlängen ein und nimmt mit steigender Dicke der Multischicht zu. An der PMMA-Probe der Schichtdicke 1370 nm sieht man den Einfluss der Azobenzenmoleküle in Form eines stark verbreiterten Absorptionspeaks besonders deutlich. Betrachtet man ähnliche Schichtdicken auf Quarz, so beobachtet man ausschließlich den für Azobenzen charakteristischen Absorptionspeak um 365 nm herum, der bei größerer Schichtdicke stärker ausgeprägt ist. Quarz absorbiert im betrachteten Bereich kaum, so dass die Absorption dieser Proben allein auf das Azobenzen zurückzuführen ist.

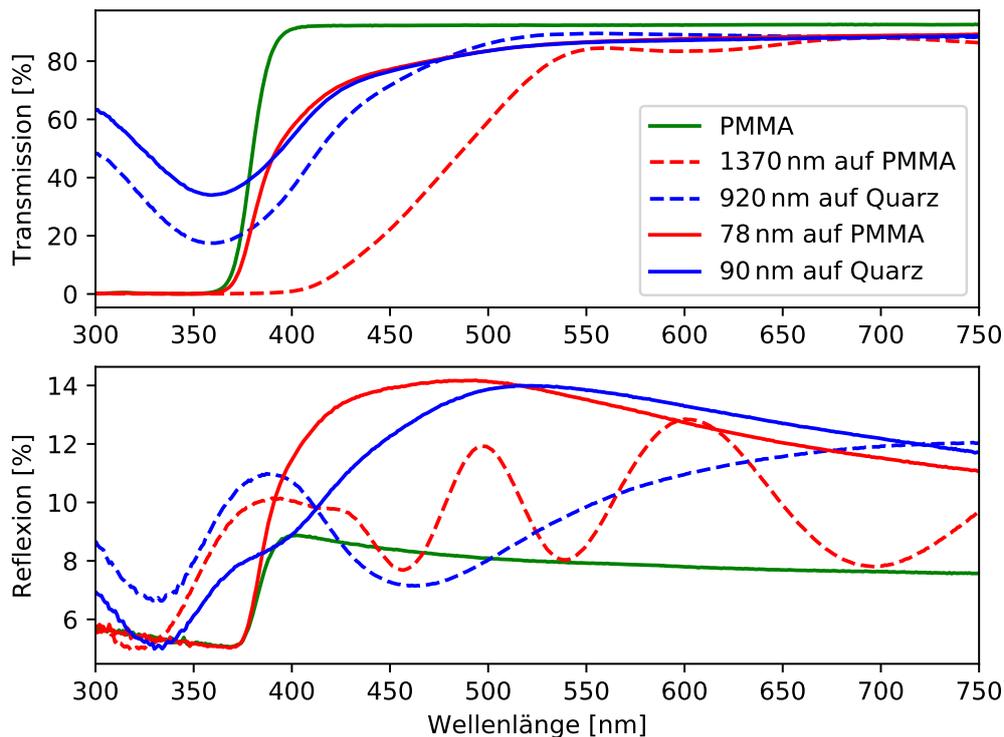


Abbildung 2.7: Oben: Typische Transmissionsspektren ausgewählter Proben. Mit steigender Schichtdicke wird die Absorptionsbande von PAzo bei 365 nm stärker ausgeprägt. Unten: Statische Reflexionsspektren für die gleiche Zahl an Doppellagen. Das Interferenzmuster gibt bei ausreichender Schichtdicke Aufschluss über die jeweilige Dicke der Schicht.

Die Reflexionsspektren der Proben mit ausreichender Schichtdicke von über 150 nm zeigen ein charakteristisches Interferenzmuster entsprechend der Interferenz an dünnen Schichten mit Minima bei

$$2n_{\text{Schicht}}(\lambda)d \cos(\beta) = m\lambda. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet β den Winkel zum Lot innerhalb der Schicht nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz und d ist die Schichtdicke. $n_{\text{Schicht}}(\lambda)$ ist der wellenlängenabhängige Brechungsindex. Bei meinen Proben ist dieses Interferenzmuster mit seinen ausgeprägten Extremstellen nur bei den One-drop-Proben zu erkennen. Dabei weist die PMMA-Probe mit einer 1370 nm dicken Multischicht eine größere Zahl an Extremstellen auf. Auffällig ist, dass bei dieser Probe für Wellenlängen unterhalb von 390 nm eine Änderung der Reflektivität erkennbar ist, obwohl das PMMA-Substrat hier stark absorbiert. Aufgrund der großen Schichtdicke erreichen die Photonen

das Substrat jedoch nicht und werden daher nicht absorbiert, so dass eine Interferenz mit den an der Oberfläche reflektierten Photonen nach wie vor möglich ist. Bei allen Proben sieht man deutlich, dass im Bereich der Absorption des Azobenzens die Intensität der Maxima abnimmt. Da es sich bei meinen Proben überwiegend um sehr dünne Schichten handelt, bei denen sich keine Extremstellen beobachten lassen, habe ich für die Bestimmung der Dicke die in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Ellipsometriemessungen genutzt.

2.3.2 Ellipsometrie

Für die Interpretation der im Folgenden präsentierten und diskutierten Pump-Probe-Experimente ist es wichtig, die Schichtdicken der aufgetragenen Lagen genau zu bestimmen. Neben der Schichtdicke lässt sich auch der Brechungsindex einer Probe mittels Ellipsometrie ermitteln. Diese Messungen wurden von Dr. Matthias Rössle vorgenommen und ausgewertet. Dafür wurde ein spektroskopisches Ellipsometer der Firma Sentech genutzt.

In einer Ellipsometriemessung wird die Änderung der Polarisation eines Lichtstrahls gemessen, der an den Grenzflächen der Probe reflektiert wird. Der einfallende, linear polarisierte Strahl wird typischerweise unter einem Winkel von 60° von der Oberfläche reflektiert. Danach durchläuft er einen zweiten Polarisator bzw. Analysator, welcher orthogonal zum ersten orientiert ist. Von der Reflexion des Strahls erreicht bei dem reinen Substrat daher nur ein geringer Anteil den Detektor. Vor der eigentlichen Messung muss mit der unbeschichteten Probe kalibriert werden. Durchläuft das Licht nun eine zusätzliche Schicht auf dem Substrat, erfährt es eine Änderung des Polarisationszustandes aufgrund der Interferenz zahlreicher Reflexionen der Grenzflächen Film/Substrat, Film/Luft und der Propagation im Medium. Das reflektierte Licht ist im Allgemeinen elliptisch polarisiert, da sich senkrechte und parallele Polarisation überlagern. Aus dem Intensitätsverhältnis dieser beiden Anteile können die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ bestimmt werden. Gleichung 2.2 beschreibt den Zusammenhang des Verhältnisses der gemessenen Reflexionsintensitäten R_{\parallel} und R_{\perp} , der Phasendifferenz Δ zwischen p- und s-Polarisation und Ψ :

$$\frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (2.2)$$

Für die Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke aus diesen Parametern muss in der Auswertesoftware ein Schichtmodell vorgegeben werden. Dort wird die Schichtenabfolge und die Größenordnung der Schichtdicken definiert. Die Probeneigenschaften ergeben sich durch Annäherung des Modells an die experimentellen Daten.

Die Ergebnisse für den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex der Polyelektrolytschicht aus der Ellipsometriemessung sind in Abbildung 2.8 dargestellt. κ wird auch als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Unter Extinktion werden alle Vorgänge zusammengefasst, die dazu führen, dass eingestrahktes Licht nicht transmittiert wird. Den größten Anteil an der Extinktion machen die Absorption und die Reflexion aus. Die Kurven wurden mit dem vorgegebenen Modell unter Berücksichtigung der Transmissionsdaten erstellt.

Für alle Proben auf Quarz und PMMA erhält man aus dem Modell in etwa den gleichen realen Brechungsindex von $n = 1,68$ bei 600 nm. Dies ist die zentrale Wellenlänge des Spektrums, das für die Untersuchung der Probendynamik zur Verfügung steht. In Tabelle 4.1 sind neben dem Brechungsindex weitere Eigenschaften der verwendeten Materialien zusammengestellt.

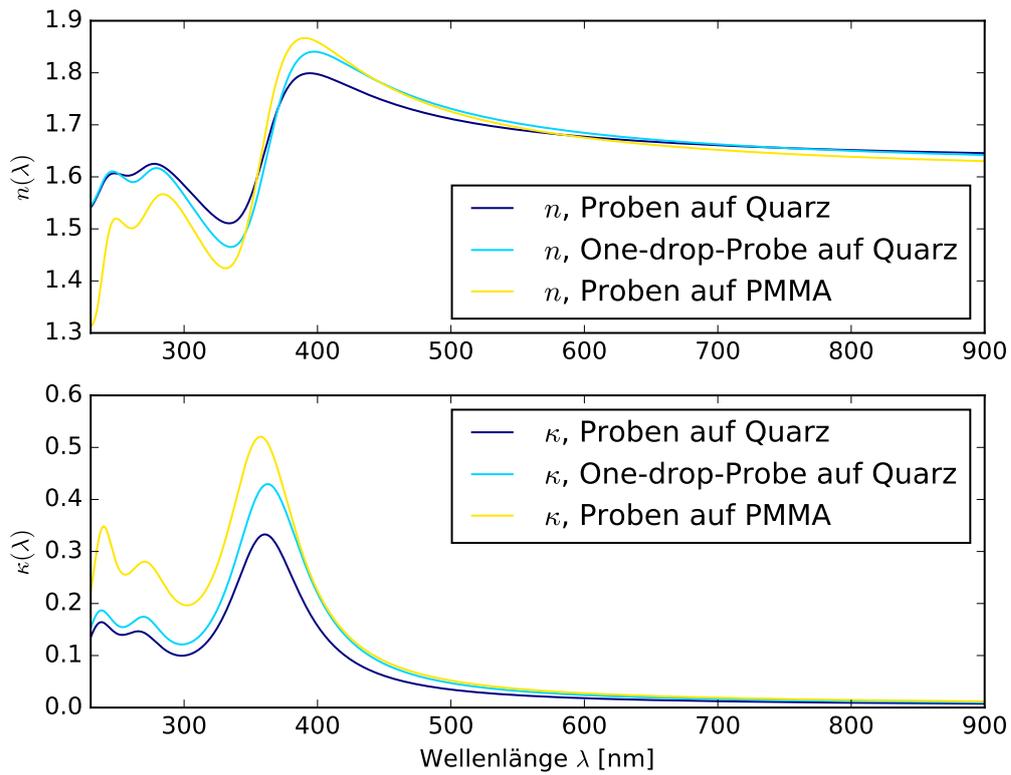


Abbildung 2.8: Oben: Realteil Unten: Imaginärteil des komplexen Brechungsindex der Polyelektrolytschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Die Extinktion steht in direktem Zusammenhang mit den Transmissionsmessungen aus Abbildung 2.7, oben. Die maximale Extinktion liegt im Bereich von 365 nm, also dort, wo aufgrund der Absorption des Azobenzens am wenigsten transmittiert wird.

3 Experimentelles Setup

Die im vorherigen Abschnitt präparierten Proben sollen auf Phänomene untersucht werden, die im Pikosekundenbereich stattfinden. Dafür ist eine Zeitauflösung notwendig, die auch mit schneller Elektronik nicht erreicht werden kann. Für derartige Messungen greift man auf eine stroboskopähnliche Technik zurück, welche als Pump-Probe-Spektroskopie bezeichnet wird. Dieser Abschnitt gibt eine kurze Zusammenfassung der physikalischen Grundlagen, die in dieser Methode eine Anwendung finden. Anschließend werden der Aufbau sowie die Durchführung der Messungen beschrieben.

3.1 Grundlagen

Pump-Probe-Spektroskopie Mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie (dt. Anrege-Abfrage-Spektroskopie) lassen sich schnelle, reversible Prozesse mit hoher Zeitauflösung untersuchen. Dafür wird ein kurzer Lichtpuls in zwei Pulse aufgeteilt. Einer von ihnen erhält dabei einen Großteil der Gesamtenergie. Beide Pulse werden räumlich auf der zu untersuchenden Probe überlagert. Dabei löst der stärkere Anregepuls eine Dynamik aus und beeinflusst die physikalischen Eigenschaften der Probe. Mit dem schwächeren Abfragepuls können die stattfindenden Prozesse untersucht werden. Durch Verschieben von Spiegeln auf einer Verzögerungsstrecke lässt sich der Weg des Anregepulses und damit die zeitliche Differenz beider Pulse kontrollieren. Auf diese Weise kann man die Dynamik des untersuchten Systems zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung untersuchen.

Ti:Saphir-Laser-System Für die Pump-Probe-Messungen wurden Femtosekundenpulse aus einem Lasersystem von Spectra Physics verwendet. Dieses System besteht aus drei Teilen: Der Oszillator (MaiTai) erzeugt ultrakurze Pulse mit einer Repititionsrate von 80 MHz. Der regenerative Verstärker (Spitfire Pro) verstärkt die Pulse. Seine Anregung erfolgt durch einen gütegeschalteten Festkörperlaser (Ascend), welcher durch Dioden gepumpt wird. Als aktives Medium befindet sich in Oszillator und Verstärker ein Ti:Saphir-Kristall. Ein Vorteil dieses Kristalls liegt in dem breiten Absorptionsband im blauen und grünen Spektralbereich. Für die Erzeugung der Besetzungsinversion können somit frequenzverdoppelte Pulse zum Beispiel eines Nd:YLF-Lasers verwendet werden. Außerdem hat er ein breites Emissionsspektrum, so dass kurze Pulse erzeugt werden können. Die zentrale Wellenlänge des Verstärkers liegt bei 795 nm und die Repititionsrate bei 5 kHz.

Frequenzverdopplung Um einen Anregepuls zu erzeugen, dessen Frequenz im Absorptionsbereich des Azobenzens liegt, muss die fundamentale Wellenlänge von 795 nm frequenzverdoppelt werden. Dafür wird durch eine geeignete Fokussierung des Strahls eine optimale Spitzenintensität in einem nichtlinearen β -Bariumborat-Kristall (BBO-Kristall) erzeugt. Typischerweise liegt sie in der Größenordnung 150 GW/cm^2 . Die Polarisation der resultierenden zweiten Harmonischen ist orthogonal zur ursprünglichen.

Weißlichterzeugung In meinen Messungen ist für die Untersuchung der Probedynamik ein breites Spektrum des Abfragepulses notwendig. Durch Wechselwirkung eines ultrakurzen

Laserpulses hinreichender Spitzenintensität mit einem Medium kommt es darin zum nichtlinearen, elektrooptischen Kerr-Effekt. Er bewirkt die Selbstfokussierung des Pulses, so dass sich die Intensität im Medium erhöht und es zur Selbstphasenmodulation kommt. Die daraus resultierende enorme Verbreiterung des Spektrums wird als Superkontinuum oder Weißlicht bezeichnet. Dieser Effekt lässt sich besonders in Saphir gut beobachten, da es ein robustes Material ist und der Vorgang kontrolliert abläuft. Um eine hohe Intensität zu erzeugen, wurde das Plättchen in die Nähe von dem Fokus eines Kepler-Teleskops positioniert. Vorher muss die Intensität des Strahls durch einen verstellbaren Filter reduziert werden, da das Saphirplättchen andernfalls stellenweise zerstört werden kann.

3.2 Aufbau

Die Basis der optischen Pump-Probe-Spektroskopie bilden Femtosekundenlaserpulse der zentralen Wellenlänge von 795 nm, die vom Ti:Saphir-Laser-System emittiert werden. Mit einem Strahlteiler werden sie in einen starken Anregepuls (Pump) und einen schwächeren Abfragepuls (Probe) aufgeteilt.

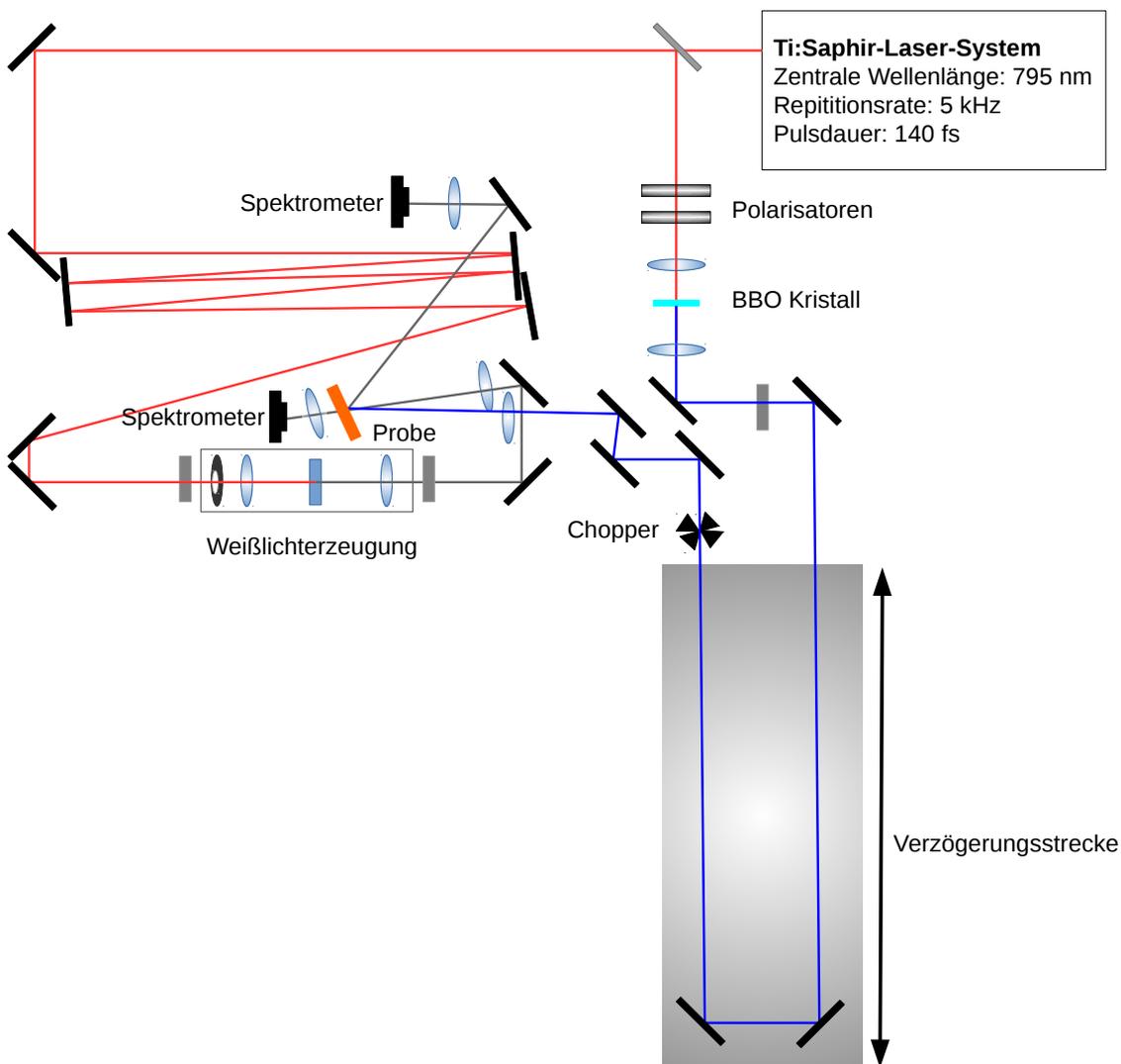


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau meines Pump-Probe-Experiments

Letzterer wird nach dem Strahlteiler in ein Saphirplättchen fokussiert, wo es zur Weißlichterzeugung kommt. Dahinter befindet sich ein Calflex X Filter, um den noch vorhandenen signifikanten Anteil des 795 nm Lichts aus dem Weißlichtspektrum zu entfernen.

Der Pump-Puls wird durch eine Linse auf einen BBO-Kristall fokussiert, wo es aufgrund nichtlinearer Effekte zur Frequenzverdopplung kommt. Der Aufbau muss dahingehend optimiert sein, dass beide Strahlen bis zur Probe die gleiche räumliche Strecke zurücklegen. Der Weg des Pump-Pulses führt dabei über eine computergesteuerte Verzögerungsstrecke. Durch sie kann das im Strahlengang befindliche Spiegelsystem so verschoben werden, dass der zurückgelegte Weg kürzer oder länger wird. Auf diese Weise lässt sich der zeitliche Versatz beider Pulse auf Mikrometer genau kontrollieren. Nach der Verzögerungsstrecke durchläuft der Pump-Puls einen Chopper, dessen Frequenz mit der Repititionsrate des Pulses abgestimmt ist.

Beide Strahlen werden auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Probe-Puls kann sowohl in Transmission als auch in Reflexion durch ein Spektrometer von Avantes detektiert werden. Durch den Chopper kann in der Messung in schneller Abfolge zwischen gepumptem und ungepumptem Signal unterschieden werden. Die relative Intensitätsänderung I_{rel} ergibt sich aus:

$$I_{rel}(\Delta t) = \frac{I_{pump}(\Delta t) - I_0}{I_0}, \quad (3.1)$$

wobei I_0 die Intensität des transmittierten oder reflektierten Probe-Pulses ist, wenn der Pump-Puls durch den Chopper geblockt wird. I_{pump} ist die Intensität, wenn die Probe durch den Pump-Puls angeregt wurde und Δt ist der Zeitversatz von Pump- und Probe-Puls.

Um den akustischen Puls zu untersuchen, der durch die Absorption der Azobenzene-Moleküle hervorgerufen wird, wird die relative Reflexivitätsänderung $\Delta R/R_0$ als Funktion von Δt gemessen. Für alle Messungen wurden die Proben von der Vorderseite gepumpt und geprobt. Die Daten wurden über lange Verzögerungen des Pump-Pulses von bis zu 1800 ps bei einer Auflösung von 3,5 ps aufgenommen. Dadurch erhält man in der Fouriertransformation eine erhöhte Genauigkeit der im Messsignal dominierenden Frequenz. Die Auflösung ist ausreichend, um die Dynamik des sich ausbreitenden akustischen Pulses zu erfassen, welche auf einer größeren Zeitskala im Bereich von 50 ps stattfindet. Zudem erhält man durch diese größeren Messschritte nach kurzer Zeit einen Eindruck vom entstehenden Messsignal. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird der Datensatz über mehrere Messungen (bis zu 50 Durchläufe der Verzögerungsstrecke) gemittelt. In jedem Durchlauf werden die Spektren für die im Messprogramm angegebenen Positionen der Verzögerungsstrecke aufgenommen.

Durch den Messprozess kommt es zu Veränderungen in der Schicht aus Azobenzene. Vor allem bei hohen Fluenzen kann dies zur Zerstörung des Films über längere Zeiträume hinweg führen. Um den Einfluss auf die Messung gering zu halten, wurden die Proben in den meisten Fällen rotiert. Entscheidend dafür ist das Layer-by-Layer-Verfahren, da diese Herstellungsmethode homogene, wohldefinierte Schichten erzeugt.[6] Bei den One-drop-Proben ist dies aufgrund der Inhomogenität der Schichtdicke nicht möglich.

4 Ergebnisse und Diskussion

Als erstes Experiment habe ich dicke Schichten im Mikrometerbereich auf den Substraten PMMA und Quarz untersucht, welche mittels One-drop-Verfahren hergestellt wurden. Die Messung an Quarz wurde in ähnlicher Weise bereits von Pavlenko et al.[12] durchgeführt und analysiert. Auf diese Weise werden die unterschiedlichen Eigenschaften der Substrate herausgestellt. Im Anschluss habe ich die Schallgeschwindigkeit beider Substrate bestimmt.

Im zweiten Experiment habe ich das messbare Phononenspektrum beider Substrate bei gleicher Schichtdicke verglichen. Anschließend habe ich verschiedene dünne Schichten auf den gleichen Substraten analysiert.

4.1 Streuung von Photonen an akustischen Schallwellen

Mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Messaufbau lässt sich die relative Reflexivitätsänderung der Proben auf der Pikosekunden-Zeitskala messen. Das einfallende Laserlicht trifft unter einem Winkel von $\theta = 20,1^\circ$ zum Einfallslot auf die Probe und wird nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz

$$n_{\text{Luft}} \sin \theta = n_{\text{Schicht}} \sin \beta \quad (4.1)$$

gebrochen. An der Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat geht ein Teil in das Substrat über und wird erneut gebrochen. Der übrige Anteil wird unter einem Winkel von $90^\circ - \beta$ reflektiert und verlässt die Probe wieder unter dem Ausfallswinkel $\theta = 20,1^\circ$. Er wird in die Faser des Spektrometers geleitet und dort registriert. Um bei rotierenden Proben das Messsignal nicht zu stören, wird der Teil des Strahls, der an der Rückseite des Substrates reflektiert wird, mit einem Skalpell nahe des Probenhalters geblockt.

Bei Zuschalten des Anregepulses kommt es zu einer Absorption im Azobenzol, welche in einer erhöhten Energiedichte in der Schicht resultiert. Diese erzeugt eine Spannung, auf die das Material mit einer Ausdehnung reagiert. Da die impulsive Anregung weitaus schneller als die involvierten inversen Phononenfrequenzen stattfindet, führt sie zu der Erzeugung kohärenter Phononen, welche sich in einem akustischen Wellenpaket überlagern. Dieses breitet sich im Material mit der charakteristischen Schallgeschwindigkeit v_S aus.[14] Durch die mechanische Deformation kommt es zu einer Modifikation des Brechungsindex. Man bezeichnet diese Abhängigkeit als photoelastischen Effekt. Betrachtet man den Vorgang im Wellenbild, so stellt der akustische Puls ein sich bewegendes Bragg-Gitter dar. Dessen Gitterkonstante ist durch

$$d_S = \lambda_S = 2\pi v_S / \Omega_S = v_S T_S \quad (4.2)$$

gegeben. Das Wellenpaket ist dabei eine kohärente Überlagerung vieler Phononenmoden. λ_S und Ω_S bezeichnen die phononische Wellenlänge und Eigenfrequenz. An diesem Gitter kann der in das Substrat propagierende Abfragepuls reflektiert werden und mit der statischen Reflexion an der Probenoberfläche interferieren. Die Interferenz ist nicht konstant, sondern oszilliert mit einer Periode $T_S = 1/\Omega_S$. Durch Einsetzen in die konstruktive Interferenzbedingung am Gitter

erhält man:

$$\lambda = 2n(\lambda)v_S T_S \cos \beta \quad (4.3)$$

$$\Rightarrow T_S = \frac{\lambda}{2n(\lambda)v_S \cos \beta} \quad (4.4)$$

Im Teilchenbild werden Photonen des einfallenden Abfragepulses an den akustischen Phononen gestreut. Diesen Prozess bezeichnet man als Brillouin-Streuung. Die Änderung des photonischen Wellenvektors \vec{k} zu \vec{k}' bei Streuung an einem Phonon mit dem Wellenvektor \vec{Q} muss die Impulserhaltung erfüllen. Dementsprechend ist sie durch die optische Laue-Bedingung gegeben:

$$|\vec{k} - \vec{k}'| = |\vec{Q}| = Q \quad (4.5)$$

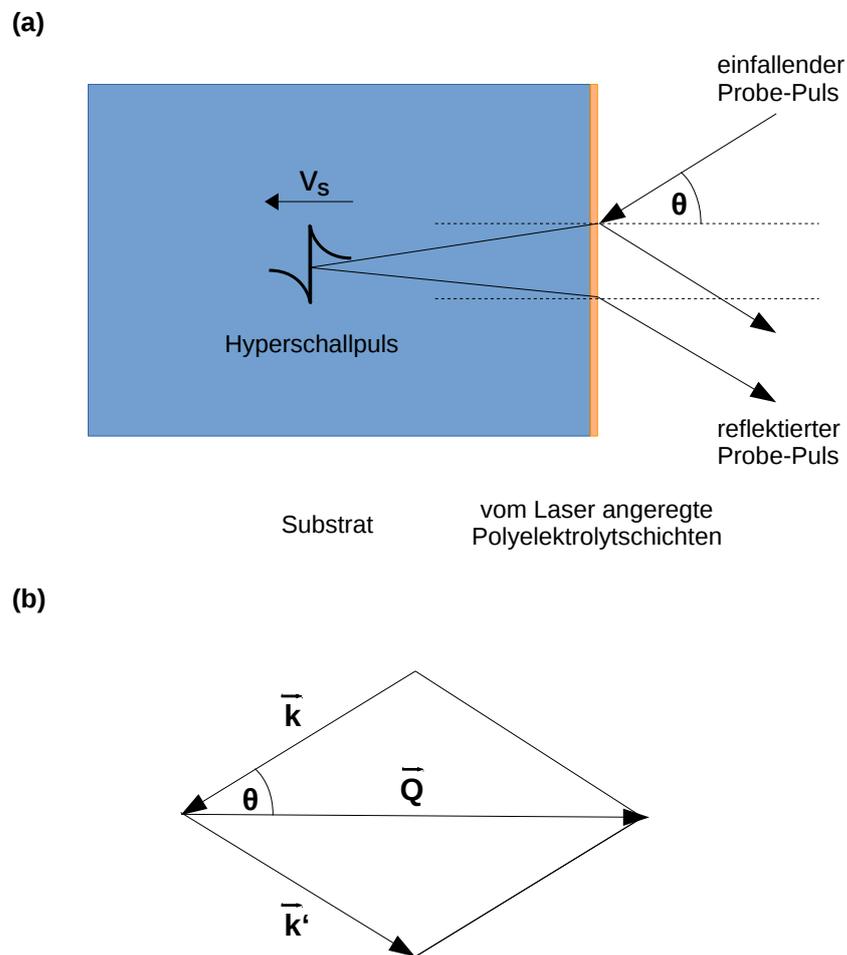


Abbildung 4.1: (a) Darstellung des sich ausbreitenden Hyperschallpulses in der Probengeometrie. Eine Reflexion des Probe-Pulses findet nicht nur an der Probenoberfläche statt, sondern auch an dem Hyperschallpuls und an der Grenzfläche zwischen Multischicht und Substrat. (b) Vektordiagramm zur Veranschaulichung der optischen Laue-Bedingung.

Da es sich um elastische Streuung handelt, gilt $|\vec{k}'| \approx |\vec{k}|$ und somit $Q = 2k_{\perp} = 2k \cos \theta$. Mit $k = 2\pi/\lambda_S$, wobei $\lambda_S = \lambda/n(\lambda)$, kann man Gleichung 4.5 umformulieren:

$$Q = \frac{4\pi n(\lambda)}{\lambda} \cos \theta \quad (4.6)$$

Für die Periodendauer der interferenzbedingten Intensitätsmodulationen erhält man wie zuvor im Wellenbild

$$T_S = \frac{2\pi}{Qv_S} = \frac{\lambda}{2n(\lambda)v_S \cos \beta}. \quad (4.7)$$

Sie ist von der Wellenlänge λ des Photons abhängig. β ist der Winkel innerhalb des Mediums. Gleichung 4.7 ist für die Interpretation der Messdaten als Phononenspektrum in den nachfolgenden Betrachtungen von zentraler Bedeutung. Sie beschreibt, dass jede Wellenlänge des Abfragepulses λ auf einen Phonon-Wellenvektor Q sensitiv ist.

4.2 Relative Reflexivitätsänderung in PMMA und Quarz

Für die Anregung der Probe eignet sich die zweite Harmonische des Ti:Saphir-Lasers, deren zentrale Wellenlänge bei 398 nm liegt. Diese Wellenlänge liegt in dem Bereich, in dem PAzo stark absorbiert (Abb. 2.7, oben), so dass erwartungsgemäß viel Energie im Material deponiert wird. Auf die Schichten aus PSS/PAH hat die Wellenlänge des Anregepulses keinen Einfluss, da sie in diesem Bereich nicht absorbieren. Für das zum Abtasten verwendete Weißlicht sind alle Schichten transparent.[12]

Erste Pump-Probe-Messungen habe ich an One-drop-Proben auf PMMA und Quarz durchgeführt, da sie schnell hergestellt werden können und für die Quarz-Probe ein Vergleich mit den Ergebnissen voriger Arbeiten[5] möglich ist. Durch die Untersuchung der gleichartig präparierten Proben mit unterschiedlichen Substraten möchte ich die Unterschiede von Quarz und PMMA bezüglich ihrer Impedanzanpassung an die organische Multischicht herausarbeiten.

Anders als die mittels Layer-by-Layer-Verfahren hergestellten Proben wurden diese Messungen ohne Rotation des Probenshalters durchgeführt. Da die untersuchten Proben aufgrund ihrer Herstellungsmethode Inhomogenitäten aufweisen, muss hier auf einem Punkt gemessen werden. Eine dafür geeignete Stelle wurde vorher durch langsames Drehen von Hand als diejenige bestimmt, bei der die maximal reflektierte Intensität registriert wurde. In jeder Messung habe ich die Strecke für die Weißlichterzeugung hinsichtlich der spektralen Intensitätsverteilung optimiert. Durch Variation der Integrationszeit sowie die Verwendung von Filtern vor dem Spektrometer habe ich das Maximum des generierten Spektrums so angepasst, dass es ungefähr 80 Prozent der Sättigungsgrenze des Spektrometers erreicht. Vor der eigentlichen Messung wurde stets eine hochaufgelöste Messung im Bereich des Zeitnullpunktes vorgenommen, um den räumlichen Überlapp beider Pulse auf der Probe zu gewährleisten und das Signal zu maximieren. Dieser Schritt wurde in Transmission durchgeführt, da die relative Intensitätsänderung hier deutlich größer ist.

Für die vom Messprogramm ausgegebenen Daten wurde zunächst analog zu Gleichung 3.1 die relative Reflexivitätsänderung berechnet und der gemessene Untergrund abgezogen. Die Ergebnisse sind für die One-drop-Proben auf Quarz und PMMA in Abbildung 4.2 dargestellt.* In beiden Fällen erkennt man deutliche Oszillationen der Reflexivität als Funktion der zeitlichen Differenz beider Pulse. Ihre Periodendauer nimmt mit der Wellenlänge des abfragenden Pulses zu und wird durch Gleichung 4.7 beschrieben. Ein solches Messsignal ist typisch für die Brillouin-Streuung optischer Photonen an akustischen Phononen, die sich in der Probe mit einer materialspezifischen Geschwindigkeit v_S ausbreiten.

Das aufgefächerte Messsignal kann abhängig vom Substrat unterschiedliche Erscheinungsformen haben. Beide Messungen weisen abhängig von der Wellenlänge Bereiche auf, in denen hohe

*Die PMMA-Probe wurde von Georg Hanisch für seine bisher unveröffentlichte Masterarbeit hergestellt und untersucht. Für die Bereitstellung der Daten zu Vergleichszwecken möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken.

Reflexivitätsänderungen registriert werden. Bei der Quarz-Probe sind die Änderungen um 550 und 650 nm und bei der PMMA-Probe um 625 nm zentriert besonders intensiv und verlieren zu anderen Wellenlängen an Intensität. Diese Beobachtung ist auf die Interferenz des an der Oberfläche reflektierten Strahls mit dem Strahl zu erklären, der an der Grenzfläche Schicht/Substrat reflektiert wird. Es handelt sich um das gleiche Interferenzmuster, das auch in den statischen Reflexionsmessungen aus Abb. 2.7 auftaucht. In den zeitaufgelösten Messungen lässt sich zusätzlich eine Verschiebung der Interferenzmaxima zu kleineren Wellenlängen feststellen. Sie ist nach der Interferenzbedingung aus Gleichung 2.1 mit einer Verringerung der optischen Weglänge verknüpft, obwohl der Film in Folge der Erwärmung expandiert.[12] Eine Erklärung für diese Beobachtung ist die Verringerung des Brechungsindex, die ebenfalls von Tanchak et al.[15] festgestellt wurde und mit der Vergrößerung der Schichtdicke einhergeht.

Material	ρ [kg/m ³]	v_S [nm ps ⁻¹]	$Z = \rho v_S$ [10 ⁶ Ns m ⁻³]	$n(\lambda)$ bei 600 nm
PSS/PAH/PAzo	970[12]	3,4[12]	3,30	1,68
Quarz	2200[16]	6,0	13,2	1,45[16]
PMMA	1190[17]	2,8	3,33	1.49[17]

Tabelle 4.1: Dichte ρ , Schallgeschwindigkeit v_S , Impedanz Z und Brechungsindex n der verwendeten Materialien. Die Schallgeschwindigkeiten der Substrate werden in Abschnitt 4.3 aus den Messdaten extrahiert. Der Brechungsindex der Polyelektrolytschicht lässt sich aus den Daten der Ellipsometriemessung in Abschnitt 2.3.2 ablesen. Es wurde der Brechungsindex bei 600 nm gewählt, da hier die Mitte des verwendeten Weißlichtspektrums liegt.

Bei der Quarz-Probe ist des Weiteren auch der Übergang des Hyperschallpulses von der organischen Multischicht in das Substrat deutlich erkennbar, da sich hier die Neigung der aufgefächerten Struktur verändert. Er findet bei einer zeitlichen Verzögerung von ungefähr 270 ps statt. Der Punkt des Übergangs gibt mit Kenntnis der Schallgeschwindigkeit Aufschluss über die Schichtdicke. Ab diesem Zeitpunkt ist der Fächer in den Messdaten nur undeutlich ausgeprägt und invertiert. Das noch vorhandene Signal wird durch Reflexionen des Schallpulses an der Grenzfläche zum Quarzsubstrat hervorgerufen, bei denen ein Phasensprung stattfindet.[12] Die Impedanz $Z = \rho v_S$ der Materialien ist dabei maßgebend dafür, wie groß der an der Grenzfläche reflektierte Anteil des einfallenden Lichtstrahls ist:

$$R = \left| \frac{Z_T - Z_S}{Z_T + Z_S} \right|, \quad (4.8)$$

wobei Z_T, Z_S die jeweiligen Impedanzen der dünnen Schicht und dem Substrat sind. Mit den Werten aus Tabelle 4.1 erhält man für die Reflexion an Quarz ungefähr 60%.

In PMMA dagegen geht der Schallpuls nahezu ungestört in das Substrat über. Die Impedanzanpassung der Materialien ist deutlich besser, denn hier wird nur ein Anteil von 0,5% reflektiert. Die Oszillation kann hier über weitaus längere Zeiten beobachtet werden, während bei Quarz ab 750 ps kein Signal mehr erkennbar ist. Den Übergang des Schallpulses von der Polyelektrolytschicht ins das PMMA-Substrat kann man einem Zeitpunkt von etwa 380 ps nach der Anregung zuordnen. Das aufgefächerte Messsignal nimmt danach eine flachere Steigung an. Dies ist gleichbedeutend mit einer zunehmenden Periodendauer des aus der Brillouin-Streuung resultierenden Interferenzmusters bei größeren Wellenlängen des Abfragepulses. Nach Gleichung 4.7 sind Schallgeschwindigkeit v_S und Periodendauer T invers proportional. Die vergrößerte Oszillationsdauer ist daher ein Hinweis auf die verringerte Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schallpulses, die mit dem Wechsel des Mediums von Polyelektrolytschicht nach PMMA verbunden ist und durch die entsprechenden Werte aus Tabelle 4.1 bestätigt wird.

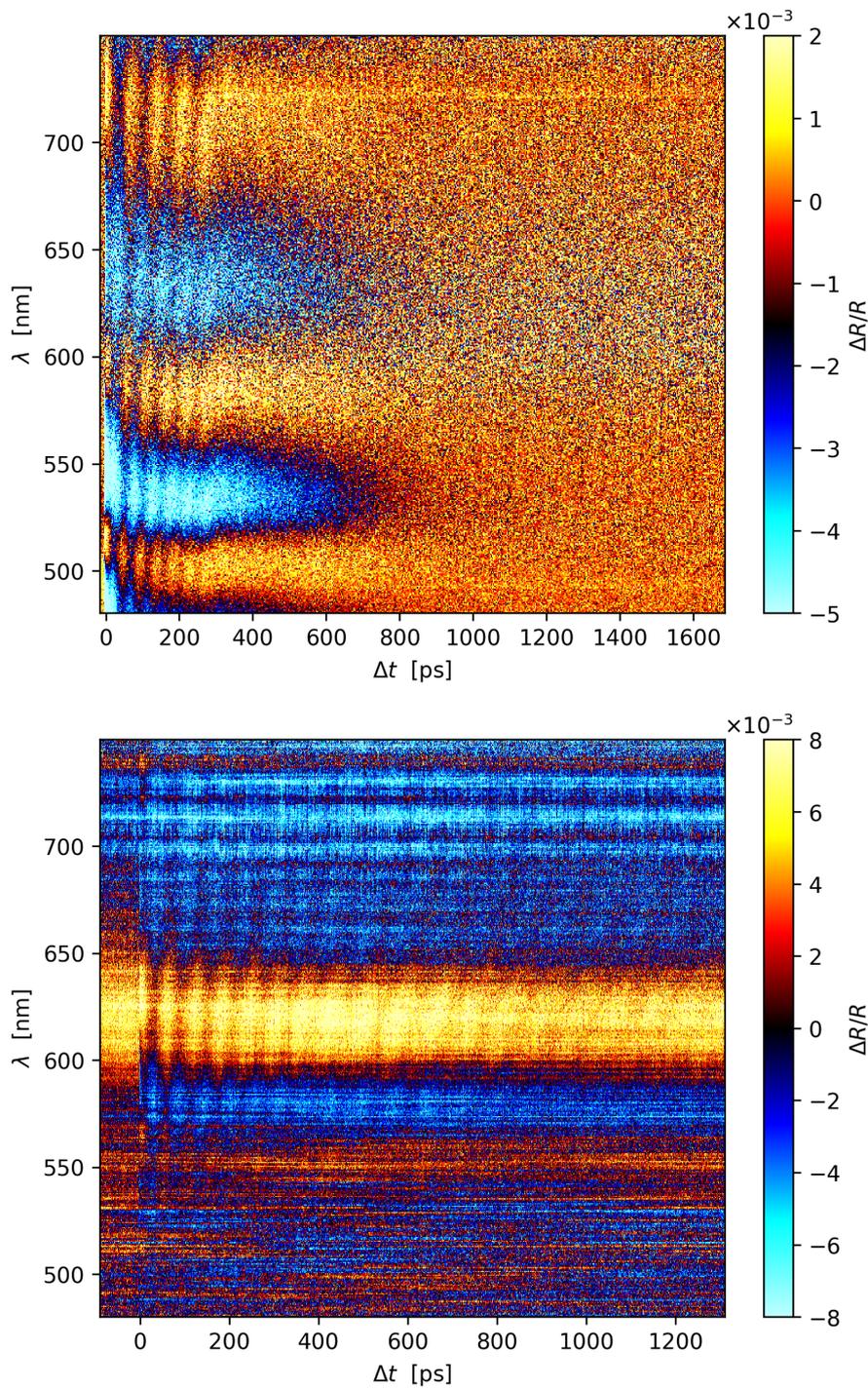


Abbildung 4.2: Oben: Relative Reflexivitätsänderung $\Delta R/R_0$ der One-drop-Probe auf Quarz. Charakteristisch für das aus der Brillouin-Streuung resultierende Messsignal ist die aufgefächerte Struktur. Entlang der Wellenlängenachse ist ein Interferenzmuster erkennbar, das aus der Reflexion des Strahls an den Materialübergängen Luft/Schicht und Schicht/Substrat hervorgeht. Der Übergang des Schallpulses von PAzo nach Quarz lässt sich deutlich einem Zeitpunkt zuordnen. Grund dafür sind die unterschiedlichen Impedanzen der Materialien. Unten: Identische Messung für eine One-drop-Probe auf PMMA. Aufgrund der guten Impedanzanpassung ist der Übergang in das Substrat bei ungefähr 380 ps nur an der unterschiedlichen Steigung der Oszillationsstreifen zu erkennen.

4.3 Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in den Substraten

Um die Ausbreitung des Schallpulses in Quarz zu messen, habe ich mich für weitere Experimente in dieser Arbeit auf dünne Schichten zwischen 30 nm und 90 nm beschränkt. Das Signal der zeitaufgelösten Oszillationen innerhalb von Quarz ist hier wesentlich stärker ausgeprägt, da das Phononenspektrum dünnerer Schichten im optisch messbaren Bereich größere Intensitäten annimmt. Diese Eigenschaft wird in Abschnitt 4.4 näher analysiert. Für die Vergleichbarkeit mit den PMMA-Messungen habe ich auch bei diesen dünnere Schichten untersucht.

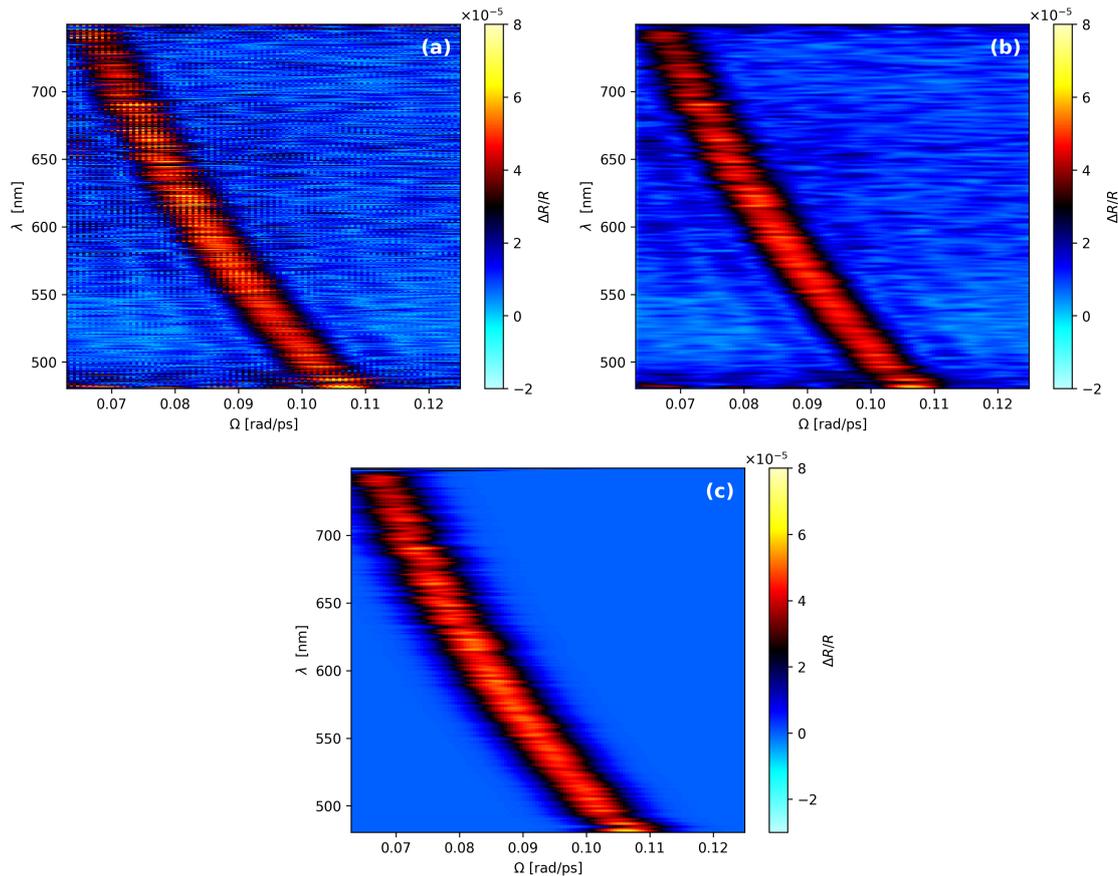


Abbildung 4.3: Fouriertransformation der Messdaten, beispielhaft für die PMMA-Probe mit 56 nm Schichtdicke. (a) Ausschnitt der ungefilterten Daten. (b) Anwendung eines Gauß-Filters zum Mitteln von $\Delta R/R$ über kleine Bereiche von λ und Ω . (c) Gauß-Fit von (b) entlang der Frequenzachse.

Aus den im vorigen Abschnitt diskutierten Messungen wird deutlich, dass mit steigender Wellenlänge des Abfragepulses auch die Periodendauer T des zeitaufgelösten Interferenzmusters wächst. Jede Wellenlänge des Weißlichtspektrums ist nach Gleichung 4.6 sensitiv auf eine bestimmte Wellenlänge des Phononenspektrums.[8] Für die hier beobachteten niedrigen Wellenvektoren \vec{Q} der Phononen im Zentrum der Brillouinzone besteht eine lineare Dispersionsrelation. Da die Phononen unterschiedliche Wellenvektoren \vec{Q} besitzen, muss wegen der konstanten Ausbreitungsgeschwindigkeit von

$$v_s = \frac{2\pi}{QT} = \frac{\Omega}{Q} \quad (4.9)$$

eine Änderung der Periodendauer bei unterschiedlicher Wellenlänge des Abfragepulses erfolgen. Q wird dabei aus Gleichung 4.6 bestimmt. Aus den experimentellen Daten lässt sich daher

durch die Darstellung $\Omega(Q)$ die Schallgeschwindigkeit v_s im jeweiligen Material ablesen. Dabei ist $\Omega = 1/T$ die dominierende Frequenz des zeitaufgelösten Signals. Diese erhält man durch Fouriertransformation der zeitabhängigen Daten für jede Wellenlänge. Hier habe ich nur die Messpunkte ab 30 ps hinter dem Zeitnullpunkt einbezogen, da der rasante, hochintensive Anstieg des Signals die Transformation verfälscht. In Abbildung 4.3 sind die einzelnen Schritte der von mir vorgenommenen Datenverarbeitung am Beispiel der 56 nm dicken Schicht auf PMMA dargestellt. Die Originaldaten wurden für die weitere Analyse mit einem Gauß-Filter gemittelt. Dadurch wird das Gewicht ungewollter Peaks, die außerhalb des relevanten Bereichs auftreten, vermindert. Anschließend habe ich für jede Wellenlänge eine Gauß-Funktion an die Daten gefittet. Dieser Schritt dient der Bestimmung der zentralen Frequenz Ω .

Abbildung 4.4 zeigt die phononische Dispersionsrelation in PMMA und Quarz für kleine Q . Für Quarz habe ich die Probe mit einer dünnen Schicht von 60 nm verwendet, da ansonsten das Signal in der Polyelektrolytschicht dominiert. Die Steigung der Graphen aus Abbildung 4.4 ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Material. Für PMMA ergibt sie sich zu 2,8 nm/ps, für Quarz liegt sie bei 6,0 nm/ps.

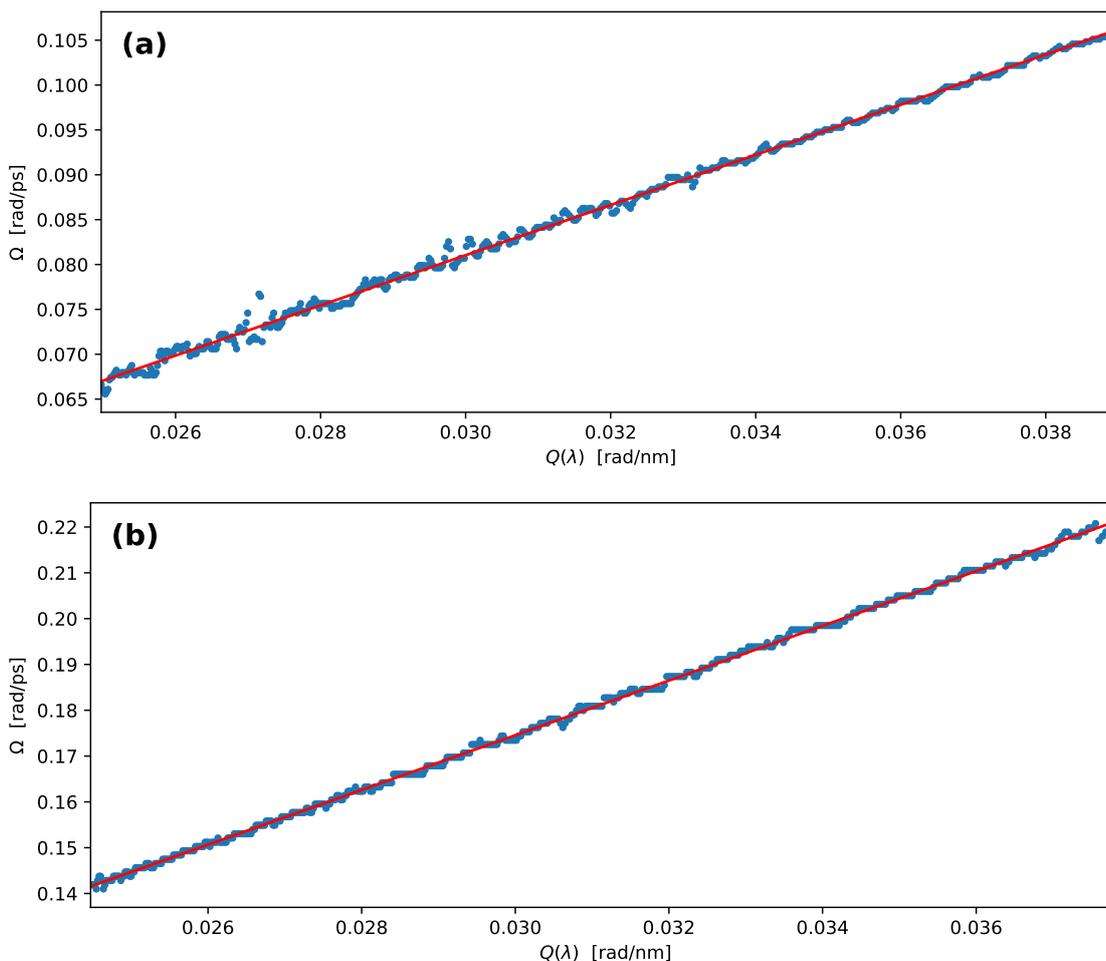


Abbildung 4.4: Dispersionsrelation $\Omega(\lambda)$ für (a) 67 nm auf PMMA und (b) 60 nm auf Quarz. Aus dem Anstieg der Regressionsgeraden erhält man die Schallgeschwindigkeit v_s im jeweiligen Material.

4.4 Schichtdicken- und substratabhängige Untersuchungen

Der durch den Anregepuls in der Probe hervorgerufene Dehnungspuls wird durch die Superposition angeregter Phononen mit unterschiedlichen Wellenvektoren Q zusammengesetzt. Durch den optischen Abfragepuls wird ein Photonenspektrum mit Wellenlängen zwischen 480 nm und 750 nm für die Messung bereit gestellt. Damit lassen sich gemäß Gleichung 4.6 Phononen in Quarz mit Wellenvektoren zwischen 0,024 rad/nm und 0,038 rad/nm, also nur ein limitiertes Fenster des in der Probe generierten Spektrums, analysieren. Bei PMMA erstreckt sich dieser Bereich aufgrund des geringfügig höheren Brechungsindex von 0,025 rad/nm bis 0,039 rad/nm. Von Vorteil für die Messung ist eine Schichtdicke, bei der das Maximum des Spektrums im optisch messbaren Bereich liegt.

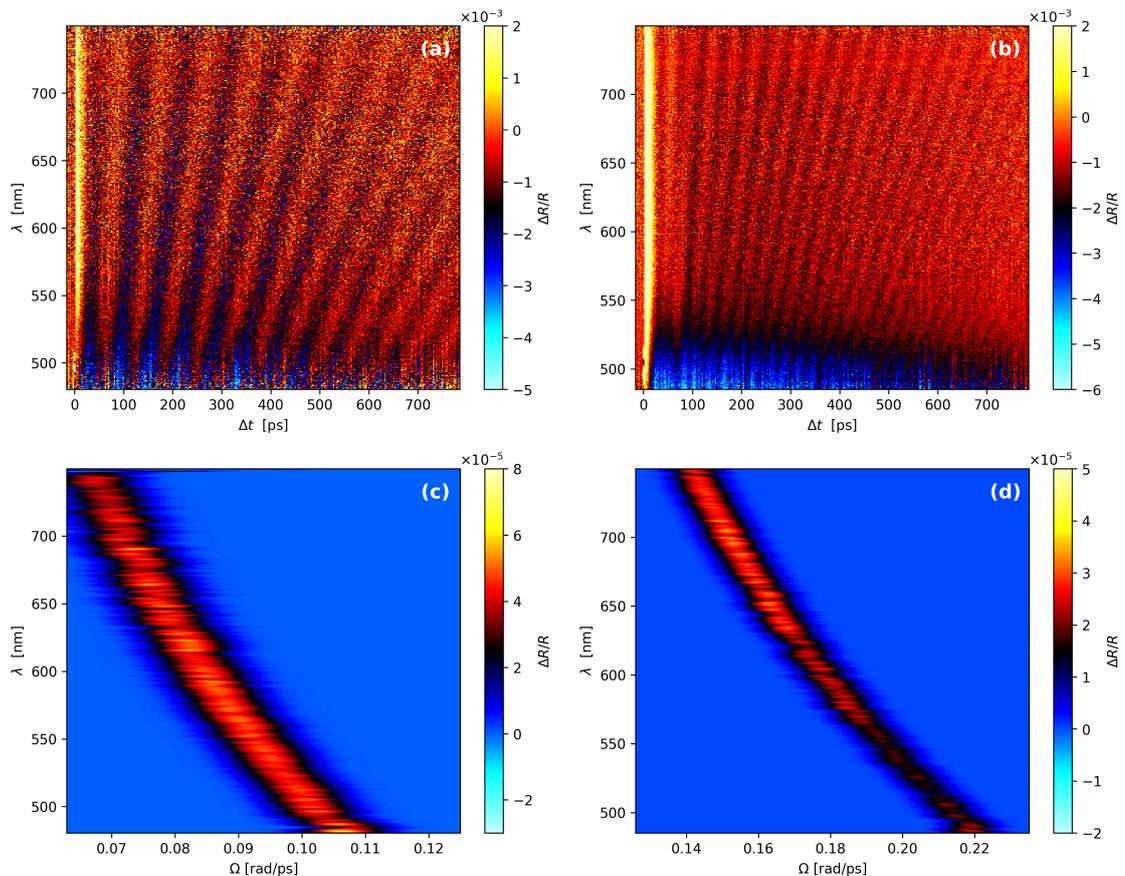


Abbildung 4.5: Oben: Relative Reflexivitätsänderung bei 20 Doppellagen (a) auf PMMA und (b) auf Quarz. In der Messung an Quarz sind im Bereich unterhalb von 530 nm aufgrund des schwachen Signals kaum Oszillationen erkennbar. Die gleiche Schichtdicke auf PMMA zeigt nach wie vor deutliche Intensitätsmodulationen. Unten: Fouriertransformationen der Messungen in (c) PMMA und (d) Quarz. Während das Signal in PMMA überall eine deutliche Intensität aufweist, ist das Signal bei niedrigen Wellenlängen in der Quarz Probe deutlich schwächer.

Von Bojahr et al.[8] wurden verwandte Messungen an $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) auf SrTiO_3 (STO) durchgeführt. Dort wurde für die untersuchte Probe eine Verschiebung des Phononenspektrums mit der Zeit gemessen. Diese ist zurück zu führen auf einen zeitlich auseinanderlaufenden bipolaren Hyperschallpuls aufgrund der Anharmonizität des interatomaren Potentials bei hohen Fluenzen. Da ich in meinem Experiment mit einer vergleichsweise niedrigen Fluenz von 1 mJ/cm^2 arbeite, kann von einem harmonischen Potential ausgegangen werden. Diese Tatsache wird auch

dadurch bestärkt, dass ich wie in Abschnitt 4.3 gezeigt nur eine Schallgeschwindigkeit messe. Bei einer nichtlinearen Propagation dagegen beobachtet man eine Geschwindigkeitsaufspaltung des akustischen Wellenpakets.[8]

In den von mir vorgenommenen Messungen wird die Signalstärke des Phononenspektrums maßgeblich durch zwei Faktoren beeinflusst. Einerseits sieht man in Abbildung 4.5, dass die Wahl des Substrates für die Sichtbarkeit der Oszillationen relevant ist. Bei gleichen Schichtdicken von ungefähr 60 nm lassen sich in Quarz Phononen mit hohen Eigenfrequenzen deutlich schlechter messen als solche mit niedriger Frequenz. In PMMA wird das Signal mit steigender Frequenz dagegen geringfügig stärker.

Ein weiterer Faktor ist die Dicke der Multischicht. Abbildung 4.6 zeigt einen Vergleich der fouriertransformierten Daten von einer Quarzmessung mit 60 nm Schichtdicke und 90 nm Schichtdicke. Die Intensitäten nehmen über den gesamten Frequenzbereich mit der Erhöhung der Schichtdicke ab. Der Bereich hoher Frequenzen, der schon bei 60 nm vergleichsweise schwach ausgeprägt ist, ist bei 90 nm nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar.

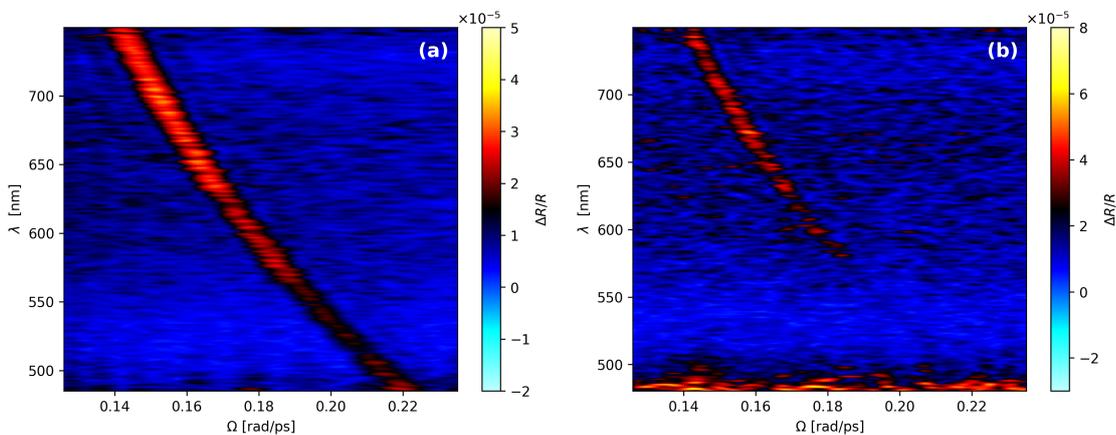


Abbildung 4.6: Fouriertransformation mit Gauß-Filter für (a) 60 nm und (b) 90 nm auf Quarz. Die höhere Schichtdicke führt zu einer starken Abnahme der Intensität des Phononenspektrums bei höheren Frequenzen. Frequenzen über $0,18 \text{ rad ps}^{-1}$ haben eine so geringe Signalstärke, dass sie nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar sind.

Für die Interpretation der beobachteten Zusammenhänge wird eine Simulation herangezogen, welcher ich mich im nachfolgenden Kapitel widme.

5 Interpretation

Um die Erzeugung der Hyperschallwelle in der Probe zu begründen, wird das lineare Federmodell erläutert, das in der Simulationssoftware Anwendung findet. Danach wird eine Zusammenfassung der relevanten Parameter gegeben. Am Ende präsentiere ich einen Vergleich mit den Messungen des vorigen Abschnitts.

5.1 Lineares Federmodell

Für die Simulationen akustischer Wellen in dieser Arbeit wurde die `UDKM1DSIM` Toolbox genutzt, welche innerhalb der Arbeitsgruppe von Schick et al.[18] entwickelt und vorgestellt wurde. Zugrunde liegt ein eindimensionales Federmodell, in der N Einheitszellen als Massepunkte mit m_n , $n \in [1, \dots, N]$ dargestellt werden (Abb. 5.1 (a)). Sie können je nach Material die Masse M_T oder M_S haben und sind durch Federn der Federkonstanten $k_n = m_n v_n^2 / c_n^2$ verbunden. Dabei bezeichnet v_n die longitudinale Schallgeschwindigkeit und c_n die Gitterkonstante der Einheitszelle senkrecht zur Probenoberfläche.

Der ultrakurze Anregepuls wird entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz absorbiert:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) = I_0 \exp(-z/\zeta), \quad (5.1)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α bzw. der optischen Eindringtiefe ζ im Material für eine bestimmte Wellenlänge. Aus der Absorption der Energie resultiert ein Temperatursprung. Die Größen sind über die spezifische Wärmekapazität des Materials ineinander umrechenbar. Aus der Temperaturänderung wiederum entsteht ein thermischer Druck, der mit der Ausdehnung der Einheitszellen verbunden ist. Dies entspricht einer externen Kraft. Sie kann durch Einfügen eines inkompressiblen Stabs zwischen dem einen Ende der Feder und einer der Einheitszellen veranschaulicht werden (Abb. 5.1 (b)). Für große Zeiten nach der Anregung befinden sich die Einheitszellen an einer neuen Gleichgewichtsposition.[5] Für die n -te Masse definiert die neue Position den Strain (dt. Dehnung) ε_n^T , der von vielen Parametern wie beispielsweise der an das System übergebenen Energie abhängt. ε_n^S ist der Strain im Substrat. Durch das Federmodell lässt sich also das Strain-Profil zu bestimmten Zeiten nach der Anregung ermitteln.

Die Fouriertransformation des bipolaren Strain-Pulses führt zu einer spektralen Phononendichte mit Amplitude[7]:

$$A = \frac{4 \sin^2(\frac{1}{2} d_T Q')}{Q'} \quad (5.2)$$

mit dem Betrag des Wellenvektors Q'

$$Q' = \frac{4\pi v_S n(\lambda) \cos \beta}{v_T \lambda} = \frac{v_S}{v_T} Q(\lambda). \quad (5.3)$$

Dabei ist d_T die Dicke der Multischicht und v_T ist die Schallgeschwindigkeit. β ist der Einfallswinkel im Medium nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz. Im folgenden Abschnitt 4.4 zeige ich den Zusammenhang der Amplitude A der phononischen Wellenvektoren Q mit d_T und v_S experimentell.

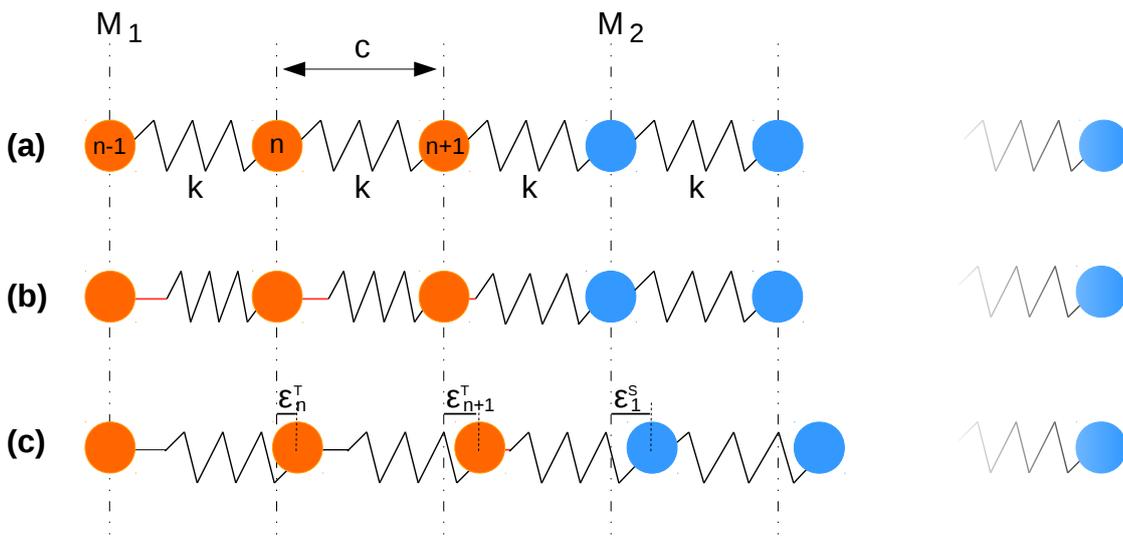


Abbildung 5.1: Darstellung zum linearen Federmodell. (a) Die Einheitszellen von Schicht (orange) und Substrat (blau) lassen sich als Massen m_1, \dots, m_N darstellen, die durch Federn verbunden sind. (b) Die Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls stellt eine externe Kraft dar, die sich durch Stäbe an den Federn visualisieren lässt. (c) Durch die Stäbe erhalten die Massen eine neue Gleichgewichtsposition, die zur Veränderung der Strain-Landschaft führt.

5.2 Vergleich von Simulation und Messung

In der Simulation habe ich zuerst die Probenstruktur vorgegeben. Da es sich bei Azobenzen nicht um ein klassisches Festkörpermateriale in Kristallstruktur handelt, existiert keine eindeutig definierte Einheitszelle. In der Toolbox wird die Azobenzen-Schicht formal eingeteilt. Aus Masse und Dichte habe ich eine Einheitszellenlänge von $c_{\text{Azo}} = 3,6 \text{ \AA}$ definiert. Um die Zahl der Azobenzen Einheitszellen n_{Azo} festzulegen, wird die jeweilige Schichtdicke d durch die Einheitszellenlänge c_{Azo} geteilt. Das Substrat wurde so groß gewählt, dass ein Zeitraum von 1000 ps erfasst werden kann. In diesen Wert geht die Schallgeschwindigkeit des Substrats aus Tabelle 4.1 ein.

Um den Temperaturverlauf zu simulieren, sind weitere Parameter notwendig. Die Anregung der Probe erfolgt durch einen unendlich kurzen Puls zum Zeitpunkt $t = 0$ mit einer Fluenz von 1 mJ/cm^2 , die Anfangstemperatur liegt bei Raumtemperatur, also in etwa bei 300 K. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz aus Gleichung 5.1 wird der Puls absorbiert und erzeugt wie in Abschnitt 5.1 beschrieben ein Strain-Profil in der Probe. Das Phononenspektrum ergibt sich aus der Fouriertransformation des Strain-Profiles zu einem bestimmten Zeitpunkt nach der Anregung. Um nur den im Substrat befindlichen Teil zu analysieren, erfolgt die räumliche Fouriertransformation nur über die Einheitszellen des Substrats. Die Azobenzen-Schicht wird nicht berücksichtigt. Für eine bessere spektrale Auflösung wurden an die Messwerte Nullen angehängt. Dies ist gerechtfertigt, da die Dehnung für höhere Zeiten bei Null liegt.

In Abbildung 5.2 ist das Dehnungsprofil beispielhaft für die Simulation der 90 nm Schicht auf Quarz und der 78 nm Schicht auf PMMA dargestellt. Die Anregung an der Vorderseite führt zu einer Expansion der Azobenzen-Schicht und damit an der Grenzfläche Schicht/Substrat zu einer Kompression, die in das Substrat propagiert. Darauf folgt eine Expansion, die ausgehend von der Grenzfläche Luft/Schicht zunächst die Azobenzen-Schicht durchläuft und wenig später ebenfalls in das Substrat übergeht. Aufgrund der nicht perfekten Impedanzanpassung im Quarz wird hier ein Teil an der Grenzfläche reflektiert und gelangt in die Schicht zurück. Dort finden weitere

Reflexionen statt, die aufgrund des dichteren Mediums mit einem Vorzeichenwechsel einhergehen. Nach einer Vielzahl von Reflexionen ist die Dehnungsamplitude nicht mehr erkennbar. Bei jedem Auftreffen auf die Grenzfläche Schicht/Quarz geht erneut ein Anteil in das Quarz über, wodurch es zu schwächer ausgeprägten Echos des ersten Dehnungspulses im Substrat kommt. Im Falle der PMMA-Probe geht die Expansion aufgrund der Reflexivität von 0,5% an der Grenzfläche nahezu vollständig in das Substrat über. Dementsprechend beobachtet man für beide Anteile eine stärkere Amplitude in PMMA. Ein erneutes Durchlaufen der Azobenzene-Schicht ist nicht erkennbar. Die aufeinanderfolgende kompressive und expansive Dehnung im Substrat entspricht dem Hyperschallpuls.

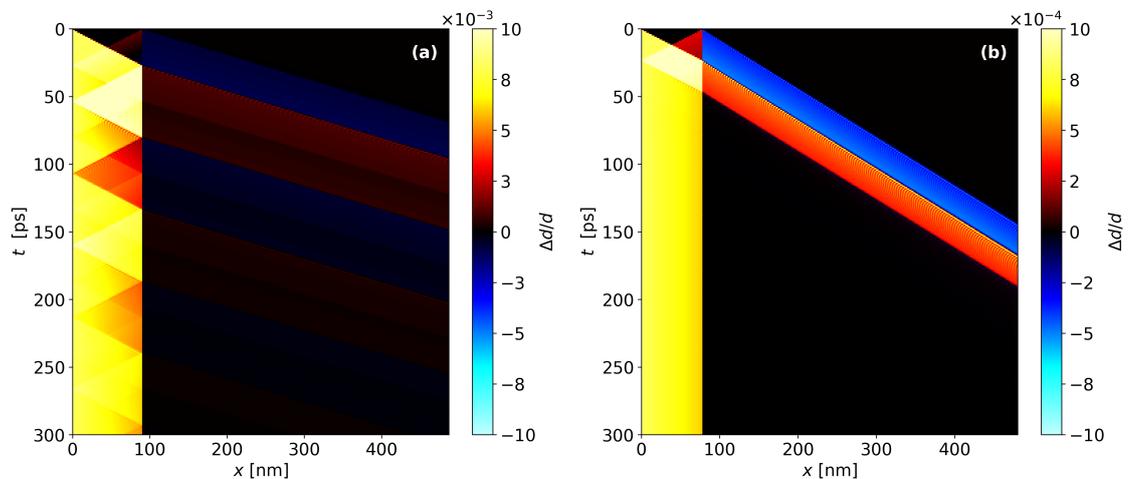


Abbildung 5.2: Simuliertes zeitaufgelöstes Dehnungsprofil, hier beispielhaft für die (a) 90 nm Quarz-Probe und (b) 78 nm PMMA-Probe. Es resultiert aus der optischen Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls bei $t = 0$. Aufgrund der geringen Impedanzanpassung im Quarz wird ein Großteil des akustischen Pulses an der Grenzfläche reflektiert und propagiert in die Multischicht zurück. Weitere Reflexionen innerhalb der Schicht führen zu einem Echo des Pulses im Substrat. Bei PMMA geht der Schallpuls nahezu ungestört in das Substrat über.

Abbildung 5.3 zeigt eine räumliche Fouriertransformation des Dehnungsprofils der 90 nm Quarz-Probe zu verschiedenen Zeitpunkten. 40 Sekunden nach der Anregung befinden sich im Substrat nur eine Kompression und einen Teil der Expansion. Daraus resultiert ein Phononenspektrum ähnlich dem, das man für einen einzigen symmetrischen Puls in PMMA erwartet (Abb. 5.5). Nach 70 ps ist eine weitere Expansion mit kleinerer Amplitude in das Quarz propagiert, durch die sich im Spektrum eine Aufspaltung des ersten Maximums andeutet. Der zusätzliche Peak kommt dadurch zustande, dass die Echos des ersten Pulses immer in bestimmten Abständen erfolgen, die durch die Schichtdicke gegeben sind. Das Hinzukommen einer zusätzlichen Kompression bewirkt bei 100 ps eine schärfere Ausprägung der Maxima. Betrachtet man Zeiten ab 200 ps, so verändert sich das Phononenspektrum kaum. Ab diesem Zeitpunkt ist die Intensität weiterer Echos so gering, dass sie lediglich zu kleinen Modulationen der Fouriertransformation beitragen. Die Position der Maxima bleibt dabei unverändert.

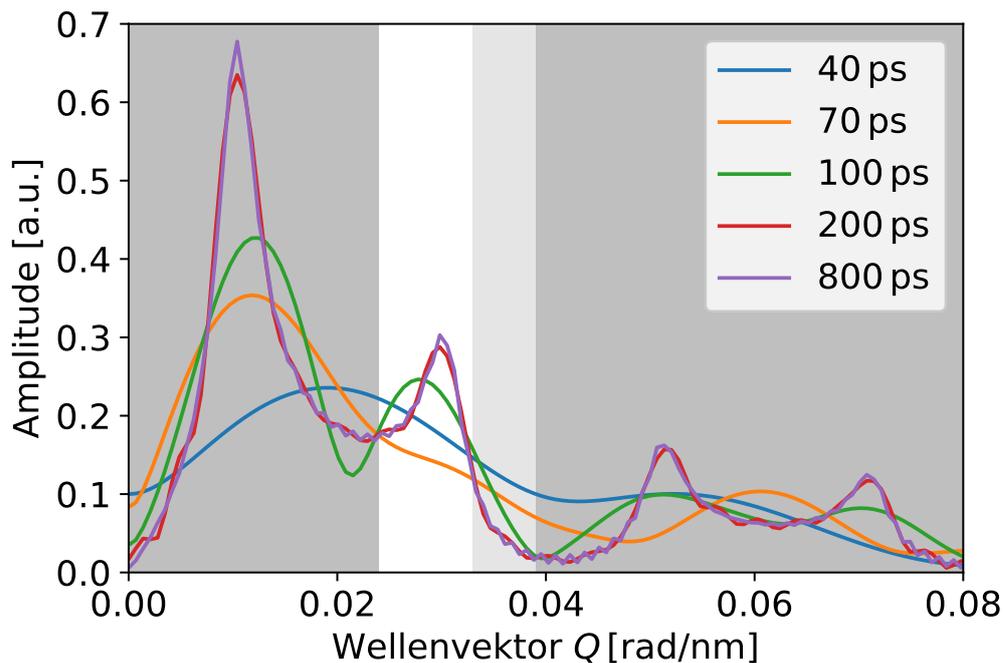


Abbildung 5.3: Räumliche Fouriertransformation des Dehnungsprofils aus Abbildung 5.2 (a) für verschiedene Zeitpunkte nach der Anregung. Die Simulation geht von einer Reflexivität von 60% an der Grenzfläche zwischen Azobenzol-Schicht und Quarz aus. Die Echos des ursprünglichen Pulses, die aus zahlreichen Reflexionen innerhalb der Schicht resultieren, führen zu einer zeitlichen Veränderung des Phononenspektrums. Nach 200 ps wird nur noch ein so geringer Teil des Pulses reflektiert, dass weitere Echos die Fouriertransformation in ihrer Form nicht maßgeblich beeinflussen.

Die simulierten Spektren der Quarzproben und deren in der Messung erfasster Ausschnitt sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Da für ein transparentes Medium die Modulationen der Reflexivität bei gegebener Schwingungsamplitude proportional zu $1/\lambda$ sind [14, 8], sind die simulierten Werte A/λ geplottet. Um das Phononenspektrum aus der Messung zu erhalten, wurden die Intensitäten der jeweiligen Fouriertransformation für die einzelnen Wellenlängen aufsummiert. Die Wellenlängen lassen sich nach Gleichung 4.6 in einen Wellenvektor umrechnen. Der dunkelgraue Bereich der Graphen kennzeichnet die Wellenvektoren, die mit sichtbarem Licht nicht gemessen werden können. Hellgrau dargestellt ist der Bereich mit geringem Signal-Rausch-Verhältnis, so dass die dortigen Werte möglicherweise nicht repräsentativ sind.

In den simulierten Spektren lassen sich doppelte Intensitätspeaks beobachten, deren Abstand sich mit der Erhöhung der Schichtdicke verringert. Ein Vergleich mit der Messung zeigt, dass eine Übereinstimmung von Messung und Simulation nur für die 30 nm dicke Schicht gegeben ist. Dies legt nahe, dass bei größeren Schichtdicken Effekte an Bedeutung gewinnen, die im theoretischen Modell bisher unberücksichtigt geblieben sind. Denkbar ist, dass die Rauigkeit der Quarzoberfläche [7] dafür sorgt, dass die Pulse neben der Reflexion eine Streuung erfahren. Ihre Amplitude in der Schicht würde dadurch bei jeder Reflexion stärker abfallen als es die Simulation suggeriert. Die in das Substrat laufenden Anteile wären als Folge so schwach ausgeprägt, dass sich das resultierende Phononenspektrum nicht maßgeblich von dem des ersten, symmetrischen Schallpulses unterscheidet. Um die Ursache der fehlenden Übereinstimmung eindeutig zu ermitteln, sind an dieser Stelle weitere Untersuchungen notwendig.

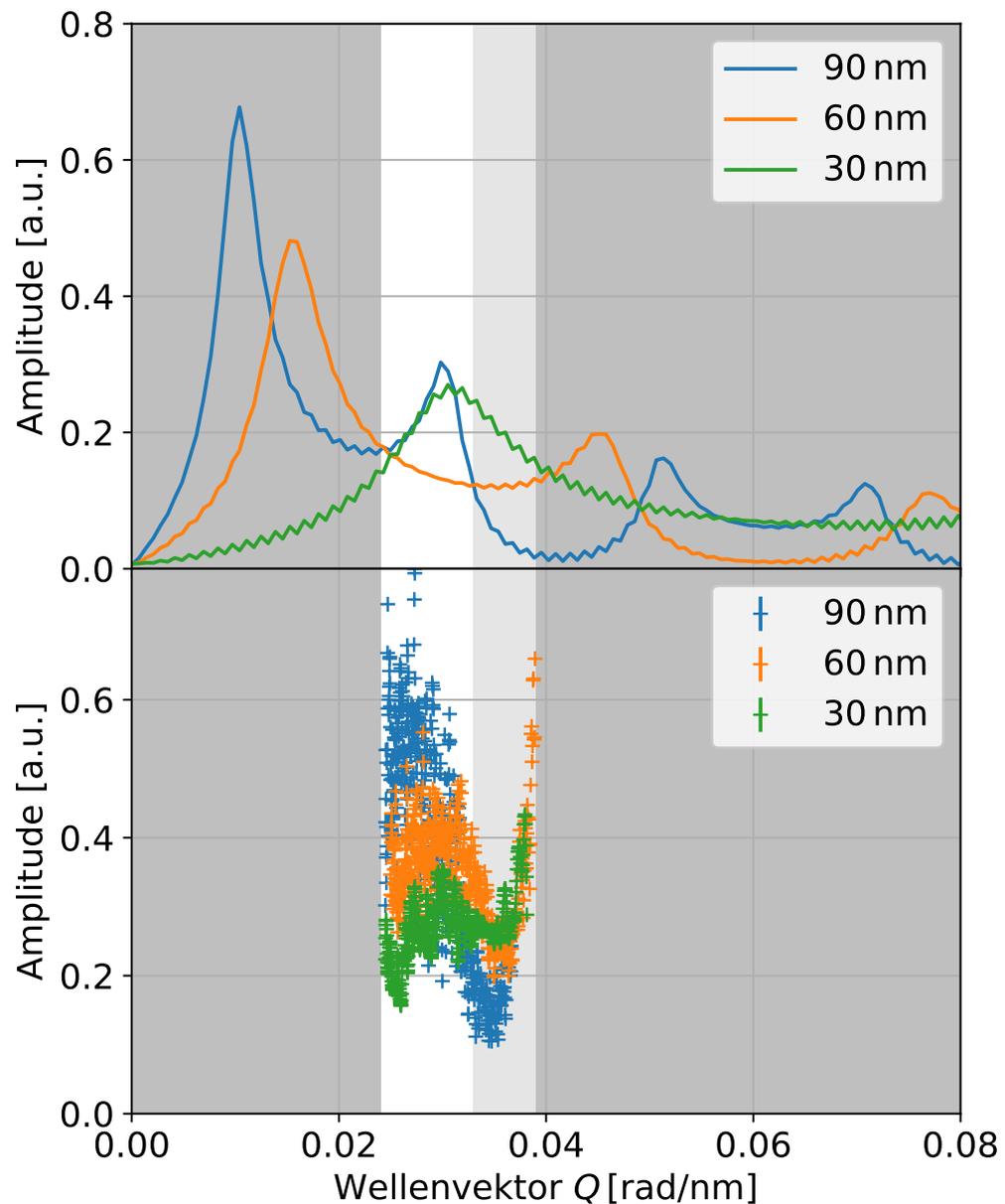


Abbildung 5.4: Oben: Aus der Simulation generiertes Phononenspektrum für unterschiedliche Schichtdicken auf Quarz. Unten: Gemessener Ausschnitt des Spektrums. Für die 30 nm Probe erhält man eine gute Übereinstimmung, während bei größeren Schichtdicken die Simulation nicht die in der Messung beobachteten Trends wiedergibt. Eine mögliche Ursache ist die Rauigkeit der Quarz-Oberfläche, die in vorigen Arbeiten beobachtet wurde.[7]

Für die PMMA-Proben ist der Vergleich von Simulation und Messung in Abbildung 5.5 dargestellt. Aufgrund der besseren Impedanzanpassung kommt es in PMMA nicht zu Echos des ersten Schallpulses und man erhält ein Phononenspektrum wie es für einen wohldefinierten, symmetrischen Puls zu erwarten ist. Eine Erhöhung der Schichtdicke führt dazu, dass sich das erste Intensitätsmaximum zu kleineren Wellenvektoren verlagert. Auf diese Weise kann die Schichtdicke gezielt so angepasst werden, dass das Maximum sich im optisch zugänglichen Bereich befindet.

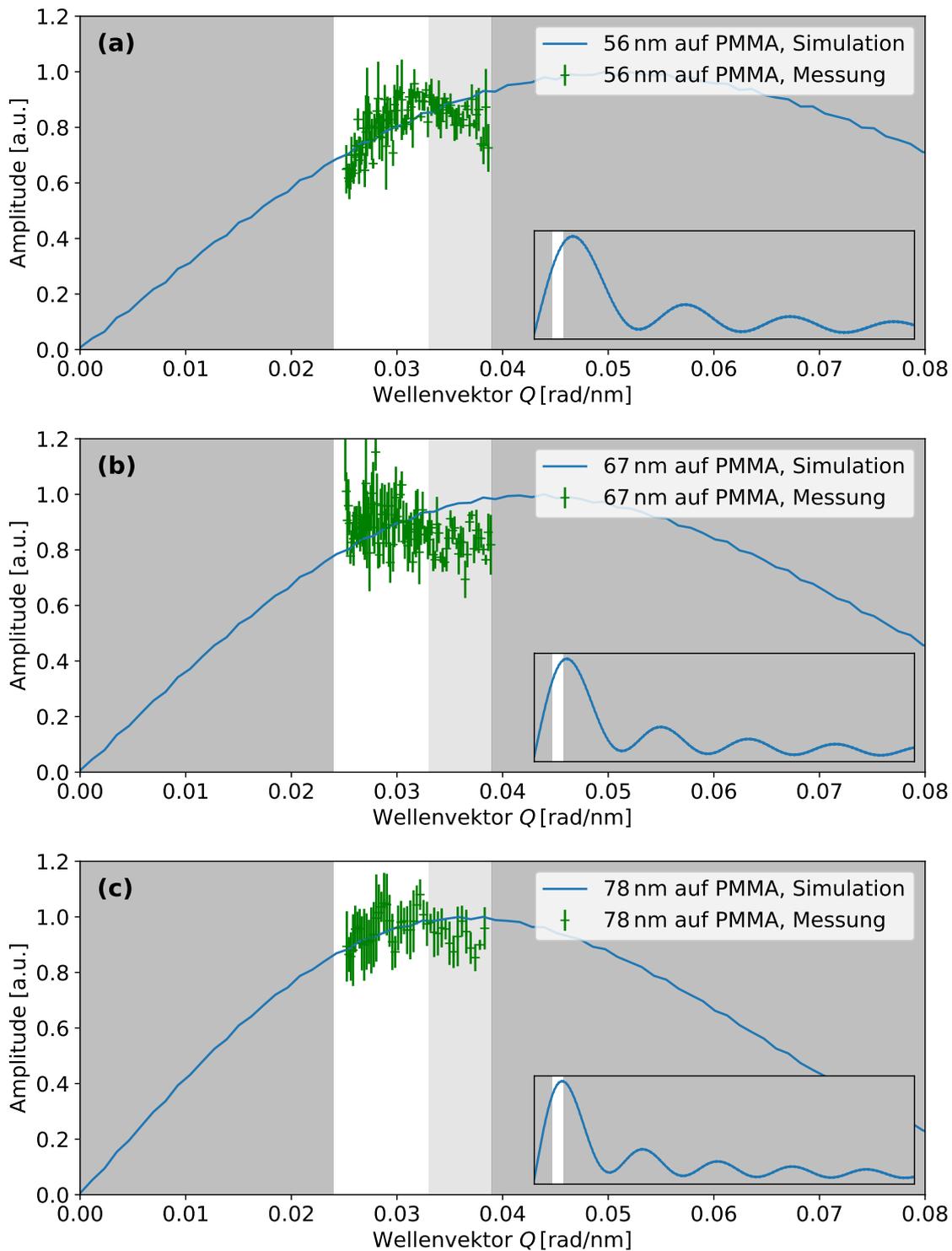


Abbildung 5.5: Vergleich der Phononenspektren aus Messung und Simulation für die Proben (a) 56 nm, (b) 67 nm und (c) 78 nm auf PMMA. Durch die Erhöhung der Schichtdicke rückt das Maximum in den sichtbaren Bereich.

6 Zusammenfassung und Fazit

Mit den durchgeführten Experimenten habe ich die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die spektrale Zusammensetzung akustischer Wellenpakete in den Substraten Quarz und PMMA analysiert. Dafür habe ich eine Azobenzene beinhalten Polyelektrolytschicht aufgebracht. Neben One-drop-Proben, deren Schichtdicken im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ liegen, habe ich Proben mit dünneren Schichtdicken unter $100\ \text{nm}$ mittels Layer-by-Layer-Verfahren hergestellt.

Pump-Probe-Experimente der One-drop-Proben konnten zeigen, dass für Quarz eine Impedanzfehlanpassung von organischer Schicht und Substrat vorliegt. Die von E. Pavlenko[5] beobachteten Charakteristika, die aus der Interferenz an der dünnen Schicht sowie der Brillouin-Streuung optischer Photonen an Phononen resultieren, konnte ich in meiner Messung verifizieren. Bei einer Messung der PMMA-Probe, die auf die gleiche Weise präpariert worden war, konnte eine bessere Impedanzanpassung festgestellt werden. PMMA als organisches Substrat ist daher für Schichtdicken im Mikrometerbereich geeigneter, um die Propagation des akustischen Pulses aus der Schicht hinaus zu beobachten. Nur ein geringer Teil wird an der Grenzfläche reflektiert. Erwartungsgemäß breiten sich die im Experiment untersuchten Phononen kleiner Wellenvektoren in den Materialien mit einer konstanten Schallgeschwindigkeit v_S aus, die für PMMA mit $2,8\ \text{nm/ps}$ und für Quarz mit $6,0\ \text{nm/ps}$ bestimmt wurde.

Ein Vergleich der Pump-Probe-Messungen von Quarz und PMMA bei identischer Schichtdicke bestätigte, dass die Signalstärke der Brillouin-Oszillation bei einer bestimmten Wellenlänge abhängig vom Substrat ist. Weiterhin führte auch eine Erhöhung der Schichtdicke zu einem ähnlichen Resultat. Im Falle von Quarz konnte ich feststellen, dass eine Veränderung in der Zahl der Doppellagen von 20 auf 30 zu einer drastischen Abnahme des Signals führte.

Um diese Beobachtungen nachzuvollziehen, wurde eine Simulation der zu erwartenden Phononenspektren auf Basis des linearen Federmodells durchgeführt. Die dort generierten Spektren zeigten bei der Verkleinerung der Schichtdicken eine Verschiebung des Maximums hin zu größeren Wellenvektoren. Für die PMMA-Proben ergab sich eine gute Übereinstimmung des simulierten Spektrums mit dem in der Messung erfassten. Bei Quarz konnte der Trend aus der Messung lediglich für die $30\ \text{nm}$ dicke Schicht reproduziert werden. Da das theoretische Modell eine perfekte Reflexivität von 60% voraussetzt, kommt es im Substrat zu Echos des ersten Schallpulses, die eine Veränderung des Phononenspektrums bewirken. In der Realität könnte die raue Oberfläche der Quarzsubstrate dazu führen, dass die reflektierten Pulse eine geringere Intensität aufweisen als bisher angenommen. Für eine Überprüfung dieser Hypothese sind weitere Untersuchungen notwendig.

Literaturverzeichnis

- [1] VACHER, R. ; BOYER, L.: Brillouin Scattering: A Tool for the Measurement of Elastic and Photoelastic Constants. In: Phys. Rev. B 6 (1972), Jul, 639–673. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.6.639>. – DOI 10.1103/PhysRevB.6.639
- [2] BARGHEER, M. ; ZHAVORONKOV, N. ; GRITSAI, Y. ; WOO, J. C. ; KIM, D. S. ; WOERNER, M. ; ELSAESSER, T.: Coherent Atomic Motions in a Nanostructure Studied by Femtosecond X-ray Diffraction. In: Science 306 (2004), Nr. 5702, 1771–1773. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1104739>. – DOI 10.1126/science.1104739. – ISSN 0036–8075
- [3] BOJAHR, A. ; HERZOG, M. ; MITZSCHERLING, S. ; MAERTEN, L. ; SCHICK, D. ; GOLDSHTEYN, J. ; LEITENBERGER, W. ; SHAYDUK, R. ; GAAL, P. ; BARGHEER, M.: Brillouin scattering of visible and hard X-ray photons from optically synthesized phonon wavepackets. In: Opt. Express 21 (2013), Sep, Nr. 18, 21188–21197. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.021188>. – DOI 10.1364/OE.21.021188
- [4] PÉREZ-COTA, Fernando ; SMITH, Richard J. ; MORADI, Emilia ; LEONEL, Marques ; WEBB, Kevin F. ; CLARK, Matt: High resolution 3D imaging of living cells with sub-optical wavelength phonons. In: Scientific Reports 6 (2016), S. 39326
- [5] PAVLENKO, E.: Hybrid Nanolayer Architectures for Ultrafast Acousto-Plasmonics in Soft Matter, Universität Potsdam, Dissertation, 2016
- [6] DECHER, G. ; HONG, J.D. ; SCHMITT, J.: Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. In: Thin Solid Films 210-211 (1992), 831 - 835. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90417-A](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90417-A). – DOI [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90417-A](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90417-A). – ISSN 0040–6090
- [7] MITZSCHERLING, Steffen: Polyelectrolyte Multilayers for Plasmonics and Picosecond Ultrasonics, Universität Potsdam, Dissertation, 2015
- [8] BOJAHR, A. ; HERZOG, M. ; SCHICK, D. ; VREJOIU, I. ; BARGHEER, M.: Calibrated real-time detection of nonlinearly propagating strain waves. In: OSA Technical Digest 86 (2012), S. 144306
- [9] LEFAUX, C. J. ; ZIMBERLIN, J. A. ; DOBRYNIN, A. v. ; MATHER, P. T.: Polyelectrolyte Spin Assembly: Influence of Ionic Strength on the Growth of Multilayered Thin Films. In: Journal of Polymer Science 42 (2004), S. 3654
- [10] HAMM, P. ; OHLIN, S. M. ; ZINTH, W.: Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. In: The Journal of Chemical Physics 106 (1997), Nr. 2, 519-529. <http://dx.doi.org/10.1063/1.473392>. – DOI 10.1063/1.473392

- [11] KIEL, M. ; MITZSCHERLING, S. ; LEITENBERGER, W. ; SANTER, S. ; TIERSCH, B. ; SIEVERS, T. K. ; MÖHWALD, H. ; BARGHEER, M.: Structural Characterization of a Spin-Assisted Colloid-Polyelectrolyte Assembly: Stratified Multilayer Thin Films. In: Langmuir 26 (2010), S. 18499–18502
- [12] PAVLENKO, E. S. ; SANDER, M. ; MITZSCHERLING, S. ; PUDELL, J. ; ZAMPERONI, F. ; RÖSSLE, M. ; BOJAHN, A. ; BARGHEER, M.: Azobenzene - functionalized polyelectrolyte nanolayers as ultrafast optoacoustic transducers. In: Nanoscale 8 (2016), S. 13297–13302
- [13] YADAVALLI, Nataraja S. ; SANTER, Svetlana: In-situ atomic force microscopy study of the mechanism of surface relief grating formation in photosensitive polymer films. In: Journal of Applied Physics 113 (2013), S. 224304
- [14] THOMSEN, C. ; GRAHN, H. T. ; MARIS, H. J. ; TAUE, J.: Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. In: Physical Review B 34 (1986), S. 4129–4138
- [15] TANCHAK, Oleh M. ; BARRETT, Christopher J.: Light-Induced Reversible Volume Changes in Thin Films of Azo Polymers: The Photomechanical Effect. In: Macromolecules 38 (2005), S. 10566–10570
- [16] ZHA, C.-S. ; HEMLEY, R. J. ; MAO, H.-K. ; DUFFY, T. S. ; MEADE, C.: Acoustic velocities and refractive index of SiO₂ glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering. In: Phys. Rev. B: Condens. Matter 50 (1994), S. 13105–13112
- [17] GAO, Yan ; NING, Guo ; GAUVREAU, Bertrand ; RAJABIAN, Mahmoud ; SKOROBOGATA, Olga ; PONE, Elio ; ZABEIDA, Oleg ; MARTINU, Ludvik ; DUBOIS, Charles ; SKOROBOGATIY, Maksim: Consecutive solvent evaporation and co-rolling techniques for polymer multilayer hollow fiber preform fabrication. In: Langmuir 21 (2006), S. 2246–2254
- [18] SCHICK, D. ; BOJAHN, A. ; HERZOG, M. ; SHAYDUK, R. ; KORFF SCHMISING, C. von ; BARGHEER, M.: udkm1Dsim - A simulation toolkit for 1D ultrafast dynamics in condensed matter. In: Computer Physics Communications 185 (2014), S. 651–660

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich die Arbeit „Ultraschnelle Akustik in Azobenzene-Nanostrukturen“ im Rahmen der Betreuung selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe.

Alle Stellen der Arbeit, die ich aus diesen Quellen und Hilfsmitteln dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen habe, sind kenntlich gemacht und im Literaturverzeichnis aufgeführt.

Potsdam, den 08.11.2018

Julia Kirchner