

# **Periodisch angeordnete photochrome Dots für hochdichte optische Speicher**

Von der Fakultät Mathematik und Physik der  
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Stephan Rath**

aus Ditzingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Mitberichter:	Prof. Dr. P. Michler
Tag der mündlichen Prüfung:	25.07.2007

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart  
2007

## Abstract

The aim of this work was to understand the process of molecular dot formation (diameters some 10nm to some 100nm) from amorphous evaporated films and to reach maximum control over dot formation by adjusting the preparation parameters. Further a uniform size of the dots ought to be obtained at a regular periodic arrangement.

### Dots on flat substrates

First organic thin films of different thicknesses have been prepared on flat substrates by evaporating the fulgide Ph-T-F. The integration of a darkfield microscope into the evaporation chamber made it possible to observe in-situ the complete dot formation. This also helped to compare the dot formation for different preparation parameters. Dewetting of thin films was identified as the responsible process. Thereby holes develop in the films at sample temperatures above 270K, which are caused by self amplified thermal surface fluctuations and nucleation. Most probably thermal strain in the films acts as seed centers for nucleation

During hole growth, capillary instability together with moderate slip of the rim results in finger-like structures. After complete dewetting of the films the generated fingers and worm-like rim segments disintegrate because of Rayleigh instability into chains of droplets. Analysis of the hole growth process, rimform and rim speed enables the extraction of material parameters like slip strength (slip length  $b$ ) and viscosity  $\eta$ . Slip length amounts to  $b=67\pm 23\text{nm}$  at a film thickness of  $h=21\text{nm}$ . Viscosity amounts to  $\eta=(3,3\pm 1,5)\cdot 10^6\text{ Pa s}$ . From dot morphology and additional ellipsometry experiments the values for surface tension  $\sigma$  and Hamaker constant  $A$  were found to be  $\sigma=26\pm 3\text{mN/m}$  and  $A=(2,6\pm 0,5)\cdot 10^{-20}\text{ J}$ .

The extensive automation of the evaporation apparatus developed in this work permits to vary the parameters of sample preparation (e.g. evaporations speed, film thickness, warm-up speed, flood pressure) systematically. Thereby it was possible to identify film thickness as a decisive parameter for dot formation. By choosing the film thickness a designated dot number density can be achieved. Formation of dots is robust in wide ranges against variation of the further parameters like evaporation speed and warm-up characteristic. Dot formation on other substrates (semiconductors, polymers) and for other fulgide substances (F-DCP-F, BN-I-F) were also successfully realized. Fulgide films of some substances (e.g. F-F and F-Ad-F) tend to result in crystallites under comparable fabrication conditions, these generate dots with low yield only.

On flat substrates uniform, regular and dense packed dot arrangements could not be achieved. Dots of varying sizes were always produced in random arrangement. Additionally the generated dots undergo Ostwald ripening, where the number density of dots reduces rapidly in the beginning but continues reduction over days and months.

### Structures on topographically structured substrates

By introducing topographically structured substrates regular and uniform arrangement of photochromic dots were obtained. On substrates with cylindric holes in hexagonal pattern this could be demonstrated clearly by dots of different sizes from  $d=420\text{nm}$  down to  $d=50\text{nm}$  with periods of

$D \approx 2d$ . Dot density could be increased by a factor of more than 370 at the highest densely packed pattern with respect to the dots on flat substrates ( $D=100\text{nm}$  corresponds to  $7,5 \cdot 10^{10}$  Dots/inch<sup>2</sup>). In a possible application as optical memory this is equivalent to 75Gbit/inch<sup>2</sup>, which is an increase by a factor of 10 comparing to latest HD-DVD.

Position, distance, and size of the dots can be defined by the pre-pattern of the substrate. Filling degree  $F$  can be defined by the evaporated film thickness. Thereby the morphology of hole filling can be calculated dependent on aspect ratio  $x=h/d$  and on filling degree  $F$ . Furthermore it could be demonstrated experimentally and theoretically that hole-dots are longterm stable because of pinning of the fluid contact line at the upper hole border.

By preparing thin films on substrates with different pattern forms (trenches, troughs, pillars) the principle mechanisms of fluids on/in structures could be understood. There resulted some further regular fulgide structures. On substrates with crossed trench pattern for example there develop dots on the crossings and if enough material is available also on centers of the flat surface between trenches. In several of these patterns (e.g. holes, trenches, pillars), structures could be identified as dewetting products. On trench pattern, a part of the dewetting process could be observed directly.

By analysing the time development of the width of depletion zones (areas without dots) at the border between flat substrate areas and pre-patterned areas a first approximation for the diffusion constant of Ph-T-F molecules on quartz could be calculated. This amounts to  $D=(1 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ .

Finally the possibility to fabricate regular dot structures on other substrate types and for other fulgide substances had been developed experimentally by introducing pre-patterns. Limiting factors only are material viscosity and diffusion constant. Both can be varied by increasing temperature.

### **Photochromic data storage**

During this work some principle experiments on photochromic switching of fulgide structures had been done using confocal microscopy and scanning near-field optical microscopy (SNOM). Writing and reading of information was demonstrated on flat films and on irregularly and periodically arranged dot structures. Results of these experiments can be found in appendix (7.2) of this work.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>13</b>
2.1	Flüssigkeiten auf ebenen Oberflächen	13
2.1.1	Benetzbarkeit	13
2.1.2	Laplace-Druck	16
2.1.3	Entnetzung von dünnen Flüssigkeitsfilmen	16
2.2	Flüssigkeiten an Kanten	19
2.3	Verwendete Substanzen	21
2.3.1	Photochromie	21
2.3.2	Photochrome Fulgide	21
2.3.3	Fulgide in optischen Speichern	23
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>27</b>
3.1	Probenherstellung	27
3.1.1	Verwendete Substrate	27
3.1.2	Substratreinigung	29
3.1.3	Schicht-Aufdampfprozess	30
3.1.4	Schichtdickenbestimmung	31
3.2	UHV-Aufdampfanlage	32
3.2.1	Ausgangszustand und konzeptionelle Mängel	32
3.2.2	Optimierung und Automatisierung des Prozesses	33
3.2.3	Erweiterung um Dunkelfeld-Mikroskopie	34
3.3	Probencharakterisierung	36
3.3.1	Absorptionsspektroskopie	36
3.3.2	Optische Mikroskopie	36
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie	38
3.3.4	Optische Nahfeldmikroskopie	40
<b>4</b>	<b>Dots durch Entnetzung auf ebenem Substrat</b>	<b>43</b>
4.1	Experimentelle Ergebnisse	43
4.1.1	Beobachtung der Entstehung von Dots auf ebenem Quarzglas	43
4.1.2	Langzeitentwicklung der Dot-Bedeckung	49
4.1.3	Variation der Herstellungsparameter	50

4.1.4	Variation des Substratmaterials .....	52
4.1.5	Variation des Aufdampfmaterials auf Quarzglas.....	54
4.1.6	Oberflächendefekte und Substrat-Topographie .....	56
4.2	Auswertung und Diskussion .....	59
4.2.1	Entnetzungsfrühphase .....	59
4.2.2	Lochwachstum und Zwischenstrukturen .....	65
4.2.3	Zerfall der Zwischenstrukturen zu Dots.....	71
4.2.4	Reifung der Dots auf ebenem Substrat .....	76
4.2.5	Zusammenfassung.....	80
<b>5</b>	<b>Strukturen durch Entnetzung auf topographisch vorstrukturiertem Substrat .....</b>	<b>81</b>
5.1	Experimentelle Ergebnisse.....	81
5.1.1	Dots auf Lochmustern.....	82
5.1.2	Dots und weitere Strukturen auf Grabenmustern.....	86
5.1.3	Strukturen auf Trog- und Pfostenmustern.....	90
5.1.4	Ebene Übergangs- und Randbereiche bei Musterflächen.....	93
5.1.5	Einfluss von Defekten und Partikeln .....	95
5.1.6	Substanzvariation auf strukturiertem Quarzglas.....	97
5.1.7	Substratvariation - Silizium .....	100
5.2	Diskussion.....	104
5.2.1	Benetzungsverhalten an Strukturstufen .....	104
5.2.2	Sammelverhalten in Vertiefungen .....	106
5.2.3	Lochmuster im Detail: Morphologie von Lochdots.....	109
5.2.4	Gabenmuster im Detail: Morphologie von Kreuzungs- und Mittendots.....	113
5.2.5	Entnetzung auch auf vorstrukturiertem Substrat.....	117
5.2.6	Materialdiffusion von der Fläche hinein in Strukturvertiefungen .....	120
5.2.7	Stabilität von Dot-Mustern .....	124
5.2.8	Übertragbarkeit auf andere Substrat-Substanz-Kombinationen .....	126
5.2.9	Grenzen der Dot-Packungsdichte.....	127
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>133</b>
7.1	Entnetzungsverlauf von Ph-T-F-Schichten für weitere Schichtdicken h.....	133
7.2	Experimente zur photochromen Speicherung.....	135

---

7.2.1	Schreiben von Information in deckende Schichten.....	135
7.2.2	Schreiben von Information in Dots und Dotmuster .....	138
7.2.3	Vorexperiment mit einem stärker fluoreszierenden Fulgid (BN-I-F) .....	141
7.2.4	Zusammenfassung.....	142
7.3	Verwendete Symbole und Abkürzungen.....	144
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>147</b>
	<b>Curriculum vitae .....</b>	<b>157</b>
	<b>Publikationen und Konferenzbeiträge .....</b>	<b>159</b>

---

# 1 Einleitung

In unserer hochtechnologischen Gesellschaft wird die Notwendigkeit große Datenmengen verarbeiten und speichern zu können immer wichtiger. Dies spiegelt sich in der zunehmenden Miniaturisierung von integrierten Schaltkreisen, z.B. bei Computerprozessoren und in der immer dichteren Packung von Information auf Datenträgern wider.

Bei konventionellen optischen Datenträgern ist die Packungsdichte von Information durch Beugungseffekte limitiert. Zur Erhöhung der Speicherdichte muss entweder die Wellenlänge des Lasersystems immer kürzer werden (CD: 780nm, DVD: 650nm, HD-DVD: 405nm) oder die Information in mehreren übereinander angeordneten Lagen untergebracht werden. Beides stellt enorme Anforderungen an Materialien und erfordert ausgeklügelte Mechanismen, um das Übersprechen zwischen einzelnen Bits und Speicherlagen zu vermeiden [Yana99].

Am 3. Physikalischen Institut wurde ein optisches Speicherkonzept entwickelt, welches darin besteht, Information in photochromen, d.h. optisch schaltbaren punktförmigen Strukturen (Dots) zu speichern. Jeder einzelne Dot speichert dabei ein Bit. Die Ansteuerung der Bits erfolgt aufgrund der hohen Packungsdichte im optischen Nahfeld.

Um geeignete kleine Dotstrukturen zu erhalten, wird auf die selbstorganisierenden Mechanismen bei der Entnetzung dünner Schichten zurückgegriffen, da von Entnetzungsprozessen anderer Systeme wie Polymerfilme [Reit93, Broc94] oder Metallschichten [Bisc96, Herm98] bekannt ist, dass diese zuverlässig kleine tropfenförmige Dotstrukturen liefern. Werden z.B. Polymerfilme auf Siliziumoberflächen aufgebracht und über Ihre Glasübergangstemperatur erwärmt, so wird der Film instabil und entnetzt über verschiedene Stadien. Letztendlich entsteht eine große Anzahl Polymerdots mit Abmessungen im Bereich von einigen 100nm.

Der Ablauf der Entnetzung dünner Filme und die dabei beteiligten Mechanismen wurden in dieser Arbeit für molekulare UHV-Aufdampfschichten analysiert. Das Ziel dabei war es, den Bildungsprozess der photochromen Dotstrukturen aus deckenden UHV-Aufdampfschichten zu klären und einen möglichst hohen Grad an Kontrolle über den Dotentstehungsprozess zu gewinnen. Um dies zu ermöglichen, wurde während dieser Arbeit die vorhandene UHV-Aufdampfanlage weitgehend automatisiert und um Mikroskopiemöglichkeiten erweitert. Die Anlage und die daran getätigten Erweiterungen werden neben den anderen experimentellen Grundlagen in Kapitel 3 beschrieben.

In Kapitel 4 dieser Arbeit werden die durchgeführten Experimente zur Entnetzung molekularer UHV-Aufdampfschichten auf ebenem Substrat vorgestellt. Es wurden auf heliumgekühlte Substrate dünne amorphe Schichten aus photochromen Molekülen aufgebracht und durch kontrolliertes Aufwärmen über die Glasübergangstemperatur die Entnetzung dieser Schichten initiiert. Im Anschluß an die experimentellen Ergebnisse werden die einzelnen Entwicklungsstadien analysiert und die daraus gewonnenen Erkenntnisse diskutiert.

Um die regelmäßige Anordnung und gleichförmige Größe der Dotstrukturen zu erreichen, wurden Entnetzungsexperimente auf topographisch vorstrukturierten Substraten durchgeführt. Aus Arbeiten im Bereich von Halbleiterquantendots [Schm00, Kira04] ist bekannt, dass künstliche Störungen der Substratoberfläche bei der Selbstorganisation von Strukturen die Bildung von regelmäßigen Strukturen ermöglicht. Die Experimente zur Entnetzung molekularer Aufdampfschichten auf topographisch vorstrukturierten Substraten finden sich in Kapitel 5. Dort werden auch die zugrunde liegenden Strukturbildungsmechanismen diskutiert.

Im Anhang dieser Arbeit finden sich einige grundlegende Experimente zum optischen Schalten von Dots und zum Speichern von Information in Dotmustern.