





Entwicklung und Anwendung bildgebender Verfahren für  
die Messung der elektrischen Feldstärke mit Hilfe der  
Lochbrennspektroskopie



DISSERTATION  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der naturwissenschaftlichen Fakultät II-Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Herbert Balzer**  
aus Sulzbach-Rosenberg  
**2002**

Promotionsgesuch eingereicht am:	7. März 2002
Die Arbeit wurde angeleitet von:	Prof. Dr. M. Maier
Prüfungsausschuß:	Prof. Dr. D. Strauch (Vorsitzender) Prof. Dr. M. Maier (1. Gutachter) Prof. Dr. D. Göritz (2. Gutachter) Prof. Dr. M. Creuzburg (Prüfer)
Promotionskolloquium am:	27. Mai 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GRUNDLAGEN.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Farbstoffmoleküle in Festkörpern.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Matrixverschiebung.....	3
2.1.2. Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen im Festkörper.....	4
2.1.3. Gastmoleküle in kristallinen Festkörpern .....	6
2.1.4. Gastmoleküle in amorphen Festkörpern.....	7
<b>2.2. Stabiles spektrales Lochbrennen .....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Photophysikalisches Lochbrennen .....	9
2.2.2. Lochbrenneffizienz.....	12
2.2.3. Nachweisverfahren für stabile spektrale Löcher .....	13
<b>2.3. Eigenschaften ausgedehnter <math>\pi</math>-Elektronensysteme.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4. Verhalten stabiler spektraler Löcher in elektrischen Feldern .....</b>	<b>17</b>
2.4.1. Elektrischer Feldeffekt in amorphen Matrizen.....	17
2.4.2. Lochaufspaltung und Lochverbreiterung in amorphen Matrizen .....	19
2.4.3. Lochaufspaltung in kristallinen Matrizen .....	23
2.4.4. Bisherige Beschreibung des elektrischen Feldeffekts von Farbstoffmolekülen .....	23
<b>2.5. Grundlagen für eine Erklärung des E-Feldeffekts in Perylen/Matrix-Systemen .....</b>	<b>25</b>
2.5.1. Erklärung des E-Feldeffekts polarer Farbstoffmoleküle mit Hilfe der Längenänderung eines Kastenpotentials .....	25
2.5.2. Grundlagen für die Erklärung des E-Feldeffekts unpolarer Farbstoffmoleküle .....	29
<b>2.6. Bisherige Verfahren zur Messung von elektrischen Feld- und Potentialverteilungen.....</b>	<b>34</b>
<b>3. VERSUCHSAUFBAU UND PROBENSYSTEME .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Der Farbstoff-Ringlaser .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Messaufbau für Messungen mit hoher spektraler Auflösung .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3. Probensysteme und Präparation .....</b>	<b>41</b>
3.3.1. 9-Aminoacridin.....	41

3.3.2.	Perylen .....	42
3.3.3.	Polyvinylbutyral (PVB) .....	43
3.3.4.	Optische Eigenschaften der Keramiksubstrate .....	44
<b>4.</b>	<b>MESSUNG VON E-FELDVERTEILUNGEN MITTELS STABILEN SPEKTRALEN LOCHBRENNENS .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1.</b>	<b>Problemstellung .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.</b>	<b>Messung des Betrags von elektrischen Feldern mit dem unpolaren Farbstoff Perylen .....</b>	<b>47</b>
4.2.1.	Experimenteller Aufbau .....	48
4.2.2.	Meßprozedur .....	50
4.2.3.	Auflösungsvermögen .....	53
4.2.4.	Anwendung des Verfahrens auf Problemstellen .....	56
<b>4.3.</b>	<b>Bestimmung der Richtungsabhängigkeit des elektrischen Felds mit dem polaren Farbstoff 9-Aminoacridin .....</b>	<b>61</b>
4.3.1.	Richtungsabhängigkeit des E-Feldeffekts von 9-Aminoacridin in PVB ...	61
4.3.2.	Vorgehensweise zur Bestimmung der Richtung des elektrischen Felds.	66
4.3.3.	Bestimmung der Feldrichtung: Demonstration auf einem Testobjekt.....	68
<b>4.4.</b>	<b>Diskussion und Ausblick.....</b>	<b>72</b>
4.4.1.	Entwicklungspotential .....	72
4.4.2.	Physikalische Ursache des E-Feldeffekts des Farbstoffs Perylen .....	75
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>82</b>
<b>A.</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>85</b>
A.1.	Berechnung der Korrekturfaktoren $a$ für die Farbstoffe Perylen und 9-Aminoacridin .....	85
A.2.	Die Stärke der vdW-Wechselwirkung ausgedrückt durch eine Kraftkonstanten $k_{vdW}$ .....	86
A.3.	Modell zur Abschätzung der Größe des E-Feldeffekts des Farbstoffs Perylen aus der Stärke der Wechselwirkung mit der Matrix .....	87
A.4.	Bestimmung der Stärke der vdW-Wechselwirkung aus dem E-Feldeffekt von Perylen in n-Heptan .....	91
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>95</b>

## 1. Einleitung

Die Spektrallinien von Störstellen in Festkörpern (z.B. Polymere mit Farbstoffdotierung, Ionen in Gläsern oder Farbzentren in Kristallen) weisen eine inhomogene Verbreiterung auf [SH88][Mo88]. Dadurch wurden lange Zeit die spektroskopischen Untersuchungen, insbesondere was den Einfluß äußerer Parameter wie elektrische und magnetische Felder oder Druck auf die Frequenz des optischen Übergangs betrifft, stark behindert.

Mitte der 70er Jahre wurde jedoch mit der Methode des stabilen spektralen Lochbrennens eine Möglichkeit gefunden, die Probleme der inhomogenen Verbreiterung zu umgehen [KPB74] [GKR74]. Diese Methode basiert darauf, daß bei schmalbandiger Lasereinstrahlung in den inhomogen verbreiteten optischen Übergang hauptsächlich die Störstellen angeregt werden, deren sog. Nullphononlinie bei der Wellenlänge des Laser liegt. Bei längerer Lasereinstrahlung beobachtet man unter gewissen Randbedingungen eine Abnahme der Absorption bei der Wellenlänge des anregenden Lasers, die auch nach Abschalten des Lasers vorhanden bleibt. Man spricht von einem stabilen spektralen Loch. Die Breite des spektralen Lochs ist nach unten durch die homogene Linienbreite begrenzt, und ist insbesondere bei Farbstoffmolekülen in Polymerfilmen um mehrere Größenordnungen kleiner als die des inhomogen verbreiteten Übergangs. Damit wird es möglich, geringe Frequenzverschiebungen, wie sie durch äußere elektrische Felder entstehen, aufzulösen.

Neben der Erweiterung der physikalischen Untersuchungsmöglichkeiten bietet diese Methode auch interessante technische Anwendungsmöglichkeiten. Im Vordergrund standen dabei Anwendungen in der Photonik, wie z. B. die optische Datenspeicherung [BBM85], Modulation von Laserlicht [SBM86] oder Wellenlängenmultiplexing und –demultiplexing [Bo96]. Diese Anwendungen beruhen auf der Möglichkeit, viele spektrale Löcher bei unterschiedlichen Wellenlängen in die inhomogen verbreitete Absorptionsbande zu brennen bzw. das spektrale Loch durch Anlegen elektrischer Felder aufzufüllen. Für diese Anwendungen werden jedoch sehr hohe Anforderungen an das Lochbrennsystem gestellt. Um z.B. für die optische Datenspeicherung eine möglichst große Speicherdichte zu erzielen, sollte das System eine möglichst große Verhältnis von inhomogener Linienbreite zur Lochbreite besitzen und außerdem einen möglichst großen E-Feldeffekt aufweisen. Als geeignet erweisen sich organische Farbstoff/Matrixsysteme. So konnte z.B. Wild et al. mit dem Farbstoff Chlorin im Polymer Polyvinylbutyral unter Ausnutzung von elektrischer Feld- und Frequenzdimension und mittels holographischer Methoden

Speicherdichten von  $10^{10}$  bit/cm<sup>2</sup> erzeugen [PGAR98]. Für eine breite technische Anwendung dieser Materialien als Speichermedium ist jedoch die dafür notwendig Tieftemperatur (ca. 1,5K) ein Hindernis. Für eine Anwendung der Lochbrennenspektroskopie in elektrooptischen Bauelementen wie z.B. für Wellenlängendemultiplexing [Bo96] kann das Verhältnis der inhomogenen Linienbreite zur Lochbreite kleiner sein, so daß anorganische Systeme wie mit Selten-Erd-Ionen dotierte Gläser oder Farbzentren in Diamant, bei denen Lochbrennen sogar bis Zimmertemperatur möglich ist, eingesetzt werden könnten.

In der vorliegenden Arbeit soll eine neue technische Anwendung des stabilen spektralen Lochbrennens untersucht werden, bei der es sich um die optische Sensorik von elektrischen Feldern auf elektronischen Bauelementen handelt. In Zusammenarbeit mit drei Industriepartnern sollte ein neues bildgebendes Verfahren zur Messung der Feldverteilung auf metallisierten Keramikträgerplatten, die Bestandteil von Leistungselektronikbauelementen sind, entwickelt werden. Aufgrund der in unsere Arbeitsgruppe vorhanden experimentellen Ausrüstung und den bisherigen zahlreichen Untersuchungen zum E-Feldeffekt des polaren Farbstoffs 9-Aminoacridin [We94][Hu97] und des unpolaren Farbstoffs Perylen [Ba91][Att92] entschieden wir uns diese Farbstoffe im vollständig amorphen Polymer Polyvinylbutyral (PVB) als Sensormaterial einzusetzen. Das Hauptziel der Arbeit ist es, die Machbarkeit des Verfahrens zu demonstrieren und das Verfahren auf Problemzonen am Fuß des Metall-Keramik-Übergangs dieser speziellen Bauelemente anzuwenden. Mit Hilfe des unpolaren Farbstoffs Perylen soll zunächst ein Verfahren zur Bestimmung des Betrags der elektrischen Feldstärke entwickelt und angewendet werden, und anschließend unter Verwendung des polaren Farbstoffs 9-Aminoacridin auch die Möglichkeit der Entwicklung eines bildgebenden Verfahrens für die Bestimmung der Richtung des Feldvektors untersucht werden.

Für den E-Feldeffekt von polaren Farbstoffmolekülen wie z. B. 9-Aminoacridin liegt bereits ein Modell vor [Hu97], das auf der einfachen quantenmechanischen Beschreibung des  $\pi$ -Elektronensystems des Farbstoffmoleküls als ein System von freien Elektronen in einem Kastenpotential aufbaut. Dieses Modell beruht auf der E-Feldinduzierten Änderung der Länge des Kastenpotentials. Der entscheidende Punkt im Modell ist die Asymmetrie der lokalen Bindungspolarisierbarkeit an verschiedenen Stellen des  $\pi$ -Elektronensystems. Da in der vorliegenden Arbeit bei der Messung der räumlichen Verteilung des Betrags der elektrischen Feldstärke das unpolare Farbstoffmolekül Perylen verwendet wurde, sollte geklärt werden ob sich dieses auf der Asymmetrie der Bindungspolarisierbarkeiten beruhende Modell so erweitern läßt, daß es auf unpolare Moleküle insbesondere auf das vollständig



symmetrische Perylen angewendet werden kann. Die entscheidende Rolle im erweiterten Modell sollen die Veränderungen der lokalen Bindungspolarisierbarkeiten durch die verschiedenartigen Wechselwirkungen der Matrix mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs spielen.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Farbstoffmoleküle in Festkörpern

#### 2.1.1. Matrixverschiebung

Werden Moleküle in eine kristalline oder amorphe Matrix eingebaut, so verändern sich die Absorptions- bzw. Emissionsspektren im Vergleich zu freien Molekülen aufgrund verschiedener Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und den sie umgebenden Matrixmolekülen. Die Differenz zwischen der spektralen Lage eines bestimmten Übergangs des freien Moleküls und des eingebauten Moleküls wird Matrixverschiebung oder solvent shift genannt. Die Matrixverschiebung führt in den meisten Systemen zu einer Rotverschiebung des optischen Übergangs in der Größenordnung von ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  [LHP01]. Die Verschiebung eines Energieniveaus des Gastmoleküls setzt sich im Wesentlichen aus drei Beiträgen zusammen [KOPS87]:

$$\Delta E^s = E_{\text{el}}^s + E_r^s + E_d^s \quad (2.1)$$

Das s steht für den elektronischen Zustand des Farbstoffmoleküls, wobei s = g den Grundzustand und s = e einen elektronisch angeregten Zustand bedeutet.

Elektrostatische Wechselwirkung  $E_{\text{el}}^s$ :

Die elektrostatische Wechselwirkung gibt die Beeinflussung des Gastmoleküls durch die elektrischen Felder der Matrix wieder. Das Gastmolekül befindet sich im inhomogenen Feld der Matrixmoleküle. Dadurch wird abhängig von den Ladungsverteilungen der Moleküle das Energieniveau verschoben.

Repulsive Wechselwirkung durch Pauliverbot  $E_r^s$ :

Der zweite Term beschreibt die repulsive Abstoßung durch das Pauliverbot, die durch den Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Moleküle bei geringen Abständen bestimmt wird.

Dispersionswechselwirkung  $E_d^s$ :

Bei der Dispersionswechselwirkung oder van-der-Waals(vdW)-Wechselwirkung handelt es sich um eine rein quantenmechanische Wechselwirkung, deren Größe man aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung erhält [NHU98][CDL99]. Im klassischen Modell verursacht die Elektronenbewegung in den Molekülen zeitlich variable elektrische Felder, so daß die Moleküle gegenseitig zeitlich fluktuierende

Dipolmomente induzieren und sich anziehen. Die Dispersionswechselwirkung zeigt eine Abstandsabhängigkeit proportional  $r^{-6}$ .

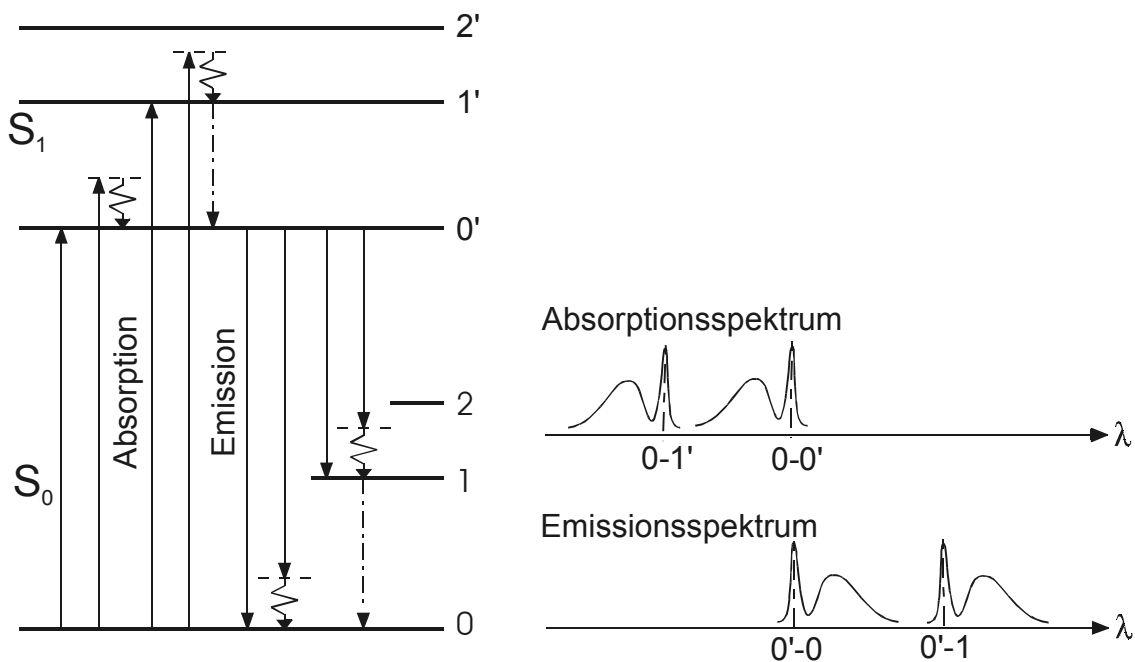
Die Matrixverschiebung  $\Delta\nu$  des optischen Übergangs entspricht der Energiedifferenz  $\Delta E^g - \Delta E^e$ . Unter der Voraussetzung, daß die Ladungsverteilung im Grundzustand und im angeregten Zustand in etwa gleich ist, kann der elektrostatische und der repulsive Beitrag im Grundzustand und im angeregten Zustand gleichgesetzt werden, d. h. nur die Dispersionswechselwirkung ist entscheidend für die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  [LJMC74][KOPS87][WWB97]:

$$h\Delta\nu = \Delta E^g - \Delta E^e = \Delta E_d^g - \Delta E_d^e \quad (2.2)$$

Für Gastmoleküle in kristalliner Umgebung, wie z.B. Perylen in n-Alkan Shpol'skii-Matrizen, ist es sogar möglich, die solvent-shift numerisch zu berechnen [WWB97] [LHP01]. Für die Berechnung werden aufgrund der großen Anzahl der zu berücksichtigenden Atome semiempirische Rechenverfahren [St97] wie das Computerprogramm MOPAC eingesetzt. In diesen Systemen, bei denen die vdW-Wechselwirkung dominiert, wird der Einfluß der Matrix auf die Energie des Grundzustand bzw. des ersten angeregten Zustands mittels Störungstheorie zweiter Ordnung berechnet. Die Energie des verschobenen Übergangs ergibt sich als Differenz zwischen beiden Zuständen. Die zugrundeliegenden Modelle beruhen im Wesentlichen auf einer Zerlegung der Gast- und Matrixmoleküle in Untereinheiten (Atome, Bindungen, Gruppen) denen eine experimentell bestimmte Polarisierbarkeit zugeordnet wird. Zwischen den einzelnen Untereinheiten werden paarweise Wechselwirkungen angenommen, die proportional  $1/r^6$  (r: Abstand der Untereinheit) abfallen. In die Berechnung der Energie des jeweiligen Zustands gehen experimentell bestimmte Parameter wie z. B. die Polarisierbarkeit oder das Ionisationspotential der entsprechenden Untereinheit mit ein.

### 2.1.2. Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen im Festkörper

Das vereinfachte Energieniveauschema eines Farbstoffmoleküls ist in Bild 2.1 links dargestellt. Bei tiefer Temperatur treten sowohl in Absorption als auch in Emission scharfe Nullphononlinien (NPL) auf, die von Übergängen zwischen den rein elektronischen und rein vibronischen Niveaus herrühren. Neben diesen gibt es noch Übergänge, die unter Beteiligung von Phononenniveaus, deren Energie im Festkörper kontinuierlich verteilt ist, ablaufen. Im Absorptionsspektrum tritt dadurch auf der kurzwelligen Seite, in Fluoreszenzspektren auf der langwelligen Seite eine breite, flache Phononseitenbande (PSB) auf (Bild 2.1 rechts).



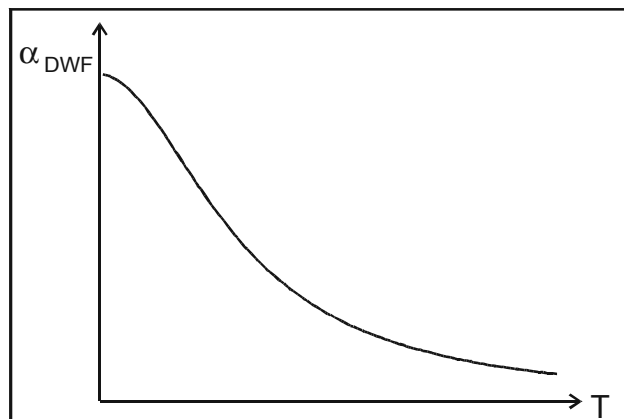
**Bild 2.1:** Vereinfachtes Energieniveauschema eines Farbstoffmoleküls im Festkörper [Be84].

In Bild 2.1 bezeichnen  $S_0$  und  $S_1$  Singulettzustände; 0, 0' rein elektronische Zustände und 1,2,1',2' vibronische Niveaus. Die gewellten Linien symbolisieren Übergänge die unter Phononenerzeugung ablaufen. Die Relaxation von vibronischen Niveaus (Molekülschwingungen) in rein elektronische Niveaus ist durch strichpunktierte Linien dargestellt. Die Intensität der Nullphononlinien spiegelt die Stärke der Kopplung mit der Matrix wieder. Sie wird durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben (Gleichung 2.3).

$$\alpha_{\text{DWF}} = \frac{I_{\text{NPL}}}{I_{\text{NPL}} + I_{\text{PSB}}} \quad (2.3)$$

Wobei  $I_{\text{NPL}}$  die frequenzintegrierte Intensität der Nullphononlinie und  $I_{\text{PSB}}$  die der Phononseitenbande ist. Der Debye-Waller-Faktor ( $\alpha_{\text{DWF}}$ ) ist stark temperaturabhängig (Gleichung 2.4 und Bild 2.2).

$$\alpha_{\text{DWF}}(T) = e^{-S(T)} \quad (2.4)$$

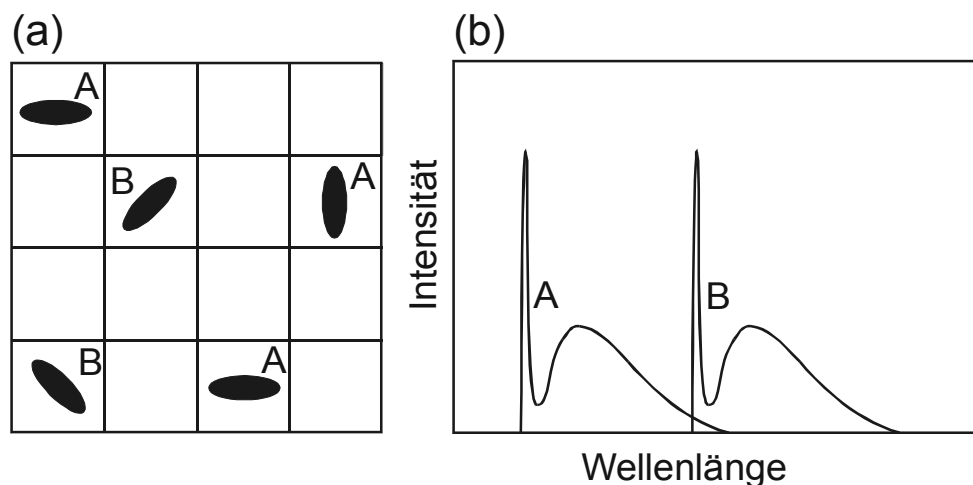


**Bild 2.2:** Qualitative Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktor

In Gleichung 2.4 bezeichnet  $s(T)$  den Huang-Rhys-Faktor. Er gibt die mittlere Zahl der am optischen Übergang beteiligten Phononen an. Da  $s(T)$  mit der Temperatur steigt, lassen sich Nullphononlinien nur bei sehr tiefer Temperatur beobachten.

### 2.1.3. Gastmoleküle in kristallinen Festkörpern

Wird ein Gastmolekül in einen kristallinen Festkörper eingebaut, ohne daß es das Kristallgitter stört, so hat es im allgemeinen keine beliebige Orientierung zum Kristall. Vielmehr wird es aufgrund der Kristallsymmetrie einige wenige diskrete Einbaulagen bevorzugen.



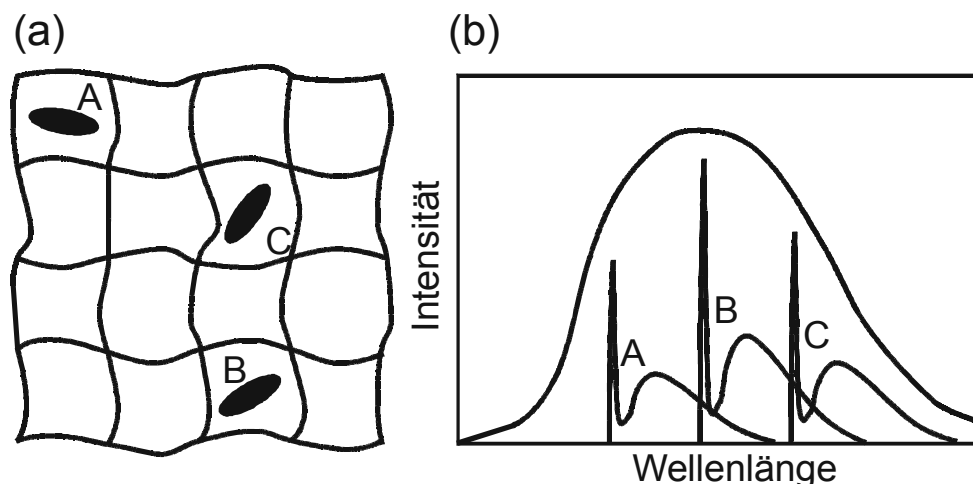
**Bild 2.3:** Farbstoffmoleküle im kristallinen Festkörper. a): Schematische Darstellung zweier Einbaulagen in einer kristallinen Matrix. b): Resultierendes Fluoreszenzspektrum, entstanden aus der Überlagerung der Einzelspektren [Sch87].

Da die Gastmoleküle einer Einbaulage die gleiche Lage und Orientierung zu ihrer Umgebung besitzen, erfahren sie aufgrund gleichartiger Wechselwirkungen mit der Matrix im Idealfall auch die gleiche Matrixverschiebung. Im Absorptionsspektrum erscheint deshalb auch die Linie für alle Moleküle einer Einbaulage um den gleichen Betrag verschoben.

Im realen Kristall sorgen Störungen im Kristallgitter wie z.B. Gitterfehler und Verunreinigungen für eine statistische Verteilung der Einbaulagen mit geringer Streuung. Dadurch wird die matrixverschobene Absorptionslinie inhomogen verbreitert. Diese inhomogene Verbreiterung beträgt normalerweise, anders als in einer amorphen Matrix, einige wenige Wellenzahlen. Das Gesamtspektrum ergibt sich aus der Summe der Einzelspektren.

#### 2.1.4. Gastmoleküle in amorphen Festkörpern

Wird ein Gastmolekül in einen amorphen Festkörper eingebaut, so existiert für das Gastmolekül eine Vielzahl von Einbaulagen.



**Bild 2.4:** Farbstoffmoleküle im amorphen Festkörper. a): Schematische Darstellung der statistischen Einbaulagenverteilung in einer amorphen Matrix. b): Schematische Darstellung der Gesamtfluoreszenz mit beispielhaft gewählten Einbaulagen A,B,C [Sch87].

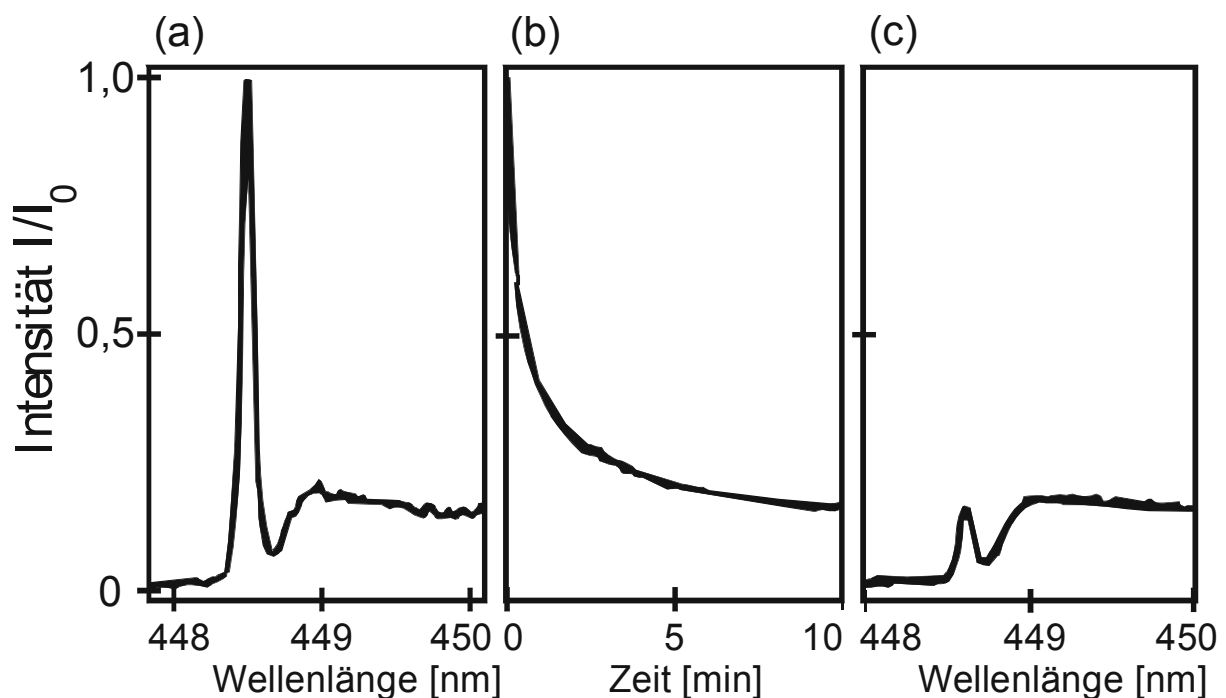
Jeder Einbaulage entspricht eine andere Lage und Orientierung des Gastmoleküls zur Umgebung, d. h. die Wechselwirkungen mit der Matrix und die Matrixverschiebung ist für jede Einbaulage anders (Bild 2.4 a). Jede Einbaulage besitzt also ein etwas anderes Spektrum. Das Gesamtspektrum entsteht aus der Überlagerung dieser vielen, gegeneinander verschobenen Einzelspektren. Man erkennt im Spektrum, bei breitbandiger Anregung, nur noch die Einhüllende (Bild 2.4 b) der Einzelspektren. Diese große inhomogene Verbreiterung beträgt typischer

Weise einige hundert Wellenzahlen. Bei tiefer Temperatur (z. B. 1,5 K) ist es nun durch Bestrahlung mit einem sehr schmalbandigen Laser möglich, nur diejenigen Gastmoleküle anzuregen, deren homogene Breite der Nullphononlinie mit der Linienbreite der anregenden Lichtquelle überlappt. Tiefe Temperatur ist notwendig, da die homogene Linienbreite der Gastmolekülspektren mit der Temperatur aufgrund der thermischen Bewegung zunimmt. Die Anregung durch den schmalbandigen Laser erfolgt dann selektiv, d.h. man regt nur Farbstoffmoleküle mit der passenden Energie und daher auch mit bestimmter Einbaulage an und man kann dadurch die NPLn und PSBn dieser Einbaulage auflösen.

## **2.2. Stabiles spektrales Lochbrennen**

Durch Anregung mit (schmalbandigem) Laserlicht ausreichend hoher Leistungsdichte kann man optische Übergänge von Gastmolekülen in Festkörpern im Bereich der Laserfrequenz sättigen. Ein Großteil der bei der Laserfrequenz absorbierenden Farbstoffmoleküle befindet sich dann in einem angeregten Zustand. Deshalb nimmt die Absorption der Laserfrequenz ab. Anschaulich gesehen entsteht dadurch in der Absorptionsbande ein Loch. Dieses „Spektrale Loch“ ist meist nicht stabil und verschwindet innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands wieder („Transientes Spektrales Loch“).

Im Jahr 1974 beobachteten zwei sowjetische Arbeitsgruppen [KPB74][GKR74] am organischen Farbstoff/Matrix-System Perylen in Ethanol bei Anregung mit einem HeCd-Laser eine ähnliche Abnahme der Absorption, die jedoch selbst viele Stunden nach der intensiven Anregung noch detektierbar war („Stabiles Spektrales Loch“). Durch die selektive Laseranregung war ein Teil der absorptionsfähigen Moleküle beständig aus dem Anregungsbereich des Lasers transportiert worden und konnte so nicht mehr bei der ursprünglichen Frequenz absorbieren.



**Bild 2.5:** Fluoreszenz von Perylen in Polyvinylbutyral (PVB) im Bereich um den Übergang  $0^0-1$ . a): Spektrum mit Nullphononlinie und Phononseitenbande vor dem Brennvorgang. b): Zeitlicher Intensitätsverlauf der Nullphononlinie während des Brennens. c): Spektrum mit NPL und PSB nach dem Brennvorgang; nach [Sch87].

Im Fluoreszenzspektrum zeigt sich dieser Prozeß hauptsächlich durch eine Reduktion der Intensität der Nullphononlinien. Durch die selektiv verminderte Absorption steigt die Transmission für das eingestrahlt Laserlicht an. Die Phononseitenbande verändert sich dabei fast nicht. Bild 2.5 zeigt dieses Verhalten anhand der Fluoreszenzspektren von Perylen in PVB (a) vor und (c) nach dem Brennvorgang. Teilbild (b) demonstriert die Abnahme der Fluoreszenzintensität der Nullphononlinie während der Lasereinstrahlung („Brennkurve“).

Stabiles spektrales Lochbrennen wurde in den letzten Jahren an einer Vielzahl von Farbstoff/Matrix-Systemen gefunden. Bedingt durch ihre geringe spektrale Breite stellen stabile spektrale Löcher eine empfindliche Sonde in Bezug auf eine Vielzahl von Effekten in der Festkörperphysik dar.

### 2.2.1. Photophysikalisches Lochbrennen

Spektrale Löcher entstehen durch eine zeitlich beständige Verschiebung der Übergangsfrequenzen resonant angeregter Störstellen. Je nach Ursache für diese Verschiebung unterscheidet man zwischen photochemischem und photophysikalischem Lochbrennen. Mit photophysikalischem Lochbrennen werden

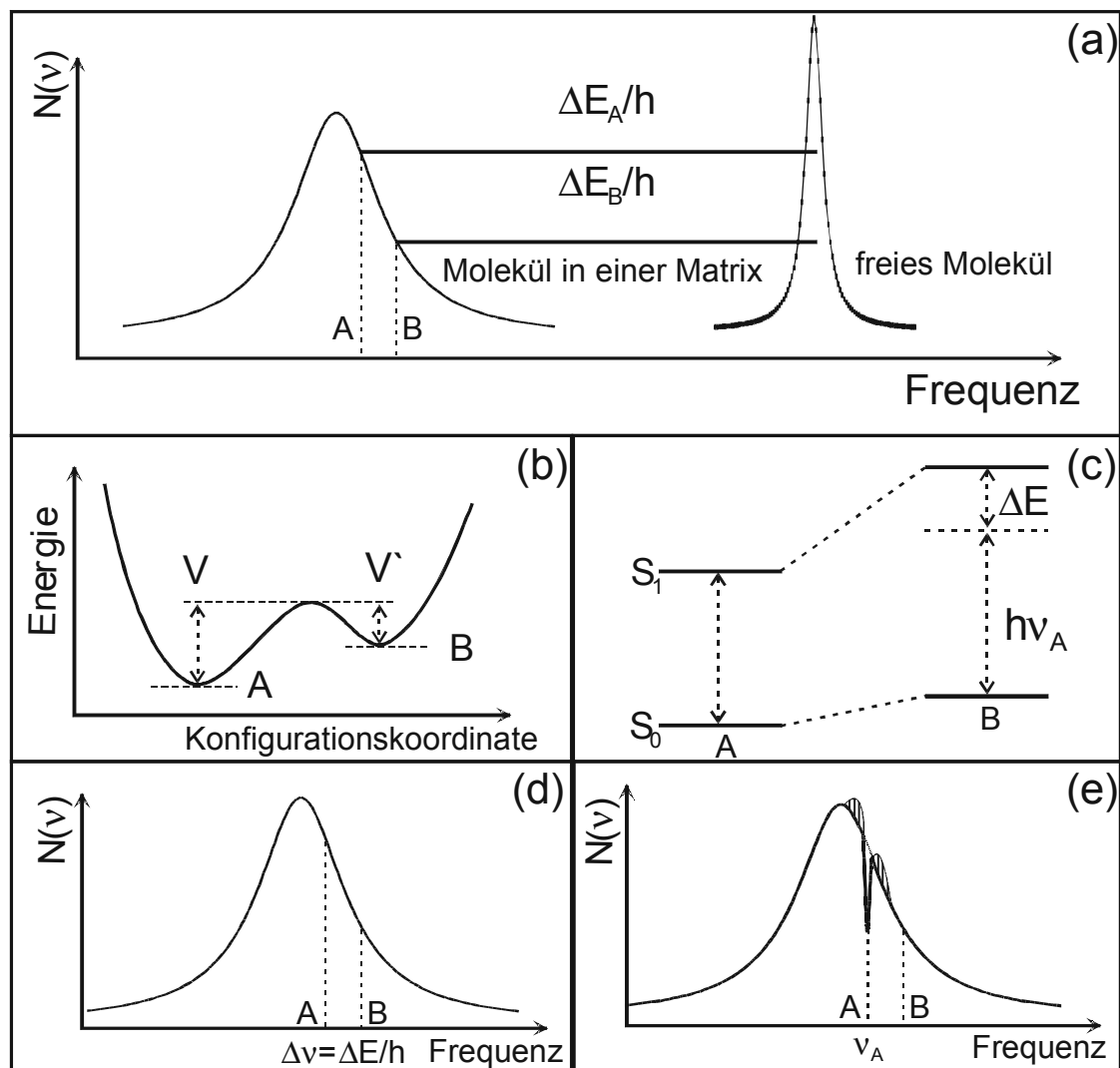
solche Prozesse bezeichnet, bei denen die chemische Struktur des Farbstoffmoleküls nicht verändert wird. Dies ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Systemen der Fall. Im Gegensatz dazu stehen photochemische Prozesse, bei denen durch die optische Anregung chemische Veränderungen des Farbstoff/Matrix-Systems ausgelöst werden.

Im photophysikalischen Fall liegt die Ursache für die spektrale Verschiebung selektiv angeregter Farbstoffmoleküle entweder in einer Umlagerung der Gastmoleküle im Matrixkäfig (Wechsel der Einbaulage) oder in einer Umlagerung in der benachbarten Matrix. Jeder Einbaulage entspricht ein relatives Minimum potentieller Energie des Mikrosystems aus Farbstoffmolekül und umgebender Matrix. Betrachtet man beispielsweise die beiden Einbaulagen, die den energetisch günstigsten Konfigurationen entsprechen, so kann man sich das Übergangsverhalten zwischen diesen beiden Zuständen sehr gut an einem Modell asymmetrischer Doppelmulden-Potentiale veranschaulichen [Bo76]. In amorphen Festkörpern koppelt jedes Gastmolekül an eine Vielzahl solcher Doppelmulden-Potentiale mit einer breiten Verteilung von Barrierehöhen. Im Grundzustand befindet sich das Farbstoffmolekül im absoluten Minimum einer Hyperfläche der potentiellen Energie [Att92].

Bild 2.6 zeigt das mögliche Verhalten von Gastmolekülen in Festkörpern bei einem photophysikalischen Brennprozeß anhand der beiden Konfigurationen A und B. Für einen Konfigurationswechsel  $A \rightarrow B$  ( $B \rightarrow A$ ) muß die Potentialbarriere  $V$  ( $V'$ ) überwunden werden (Bild 2.6 b). Die dafür notwendige Energie kann aus der Absorption hochenergetischer Phononen stammen, wie sie infolge der Anregung des Farbstoffmoleküls durch die lineare Elektron-Phonon-Wechselwirkung oder durch strahlungslose Relaxation entstehen. Werden Farbstoffmoleküle in Konfiguration A mittels Photonen der Energie  $h\nu_A$  angeregt, so kann ein Konfigurationswechsel von A nach B stattfinden, wenn z.B. im Verlauf der strahlungslosen Relaxation Phononen mit der Mindestenergie  $h\nu = V$  entstehen. Durch die Summe der Übergangsprozesse verringert sich die Besetzungsdichte selektiv für die Konfiguration A, wodurch sich ein spektrales Loch bei der Frequenz  $\nu_A$  ausbildet.

Selbst bei tiefer Temperatur gibt es jedoch im hochenergetischen Bereich der Planck-Verteilung thermischer Phononen solche mit ausreichend hoher Energie, um Rückprozesse (z.B.  $B \rightarrow A$ ) auszulösen. Diese führen zu thermisch aktiviertem Auffüllen spektraler Löcher. Die Verteilung der Barrierehöhen geht kontinuierlich bis zu Null. Für die Abtastung spektraler Löcher hat dies zur Konsequenz, daß keine Schwellenleistung existiert, unterhalb derer weiteres Ausbrennen und störende Rückfüllprozesse verschwinden.





**Bild 2.6:** Schematische Darstellung des physikalischen Lochbrennens a) Entstehung der inhomogen verbreiterten Besetzungsdichte durch Einbau von Farbstoffmolekülen in eine amorphe Matrix. Als Beispiele werden die Einbaulagen A und B mit den Matrixverschiebungen  $\Delta E_A$  und  $\Delta E_B$  gewählt. b) Doppelmuldenpotential für die Konfigurationen A und B sowie die entsprechenden Potentialbarrieren V und V'. c) Energieniveauschema der Moleküle in den Konfigurationen A und B mit der Differenz der Matrixverschiebungen  $\Delta E = \Delta E_A - \Delta E_B$  d) Besetzungsdichteverteilung mit den Übergangsfrequenzen für die Konfigurationen A und B und der Differenzfrequenz  $\Delta E/h$ . e) Photophysikalisch gebranntes Loch in der Besetzungsdichteverteilung bei der Laserfrequenz  $\nu_L = \nu_A$ . [Ha88]

### 2.2.2. Lochbrenneffizienz

Beim Brennen spektraler Löcher stellt man fest, daß der Lochbrennprozeß je nach Matrix-System unterschiedlich schnell abläuft. Ein Maß für die Ausbrenngeschwindigkeit ist die Brenneffizienz  $\eta$ . Sie ist definiert als das Verhältnis der Zentren, die ausgebrannt werden, d. h. die durch das Lochbrennen aufhören, bei der Laserfrequenz zu absorbieren, zur Gesamtzahl der absorbierten Photonen.  $\eta$  ist also die Wahrscheinlichkeit, daß die Absorption eines Photons zu einem Barriereüberqueren mit entsprechender Änderung der Übergangsfrequenz führt. Unter der Annahme, daß alle Zentren die gleiche Brenneffizienz  $\eta$  besitzen, erhält man für die Anzahl  $N_{\text{res}}$  der Moleküle, die resonant absorbieren eine exponentielle Abnahme [MCS83]:

$$N_{\text{res}}(t) = N_{\text{res}}(0) \exp(-\sigma \Phi \eta t) \quad (2.5)$$

Dabei ist  $\sigma$  der Absorptionsquerschnitt des Farbstoffmoleküls und  $\Phi$  die Photonenflußdichte, die sich aus der verwendeten Laserleistung ergibt.

Da die Farbstoffmoleküle aber eine statistische Verteilung von Einbaulagen mit einer breiten Verteilung von Barrierehöhen besitzen, gibt es Zentren mit niedrigen Barrieren, die sehr leicht ausgebrannt werden können und eine höhere Brenneffizienz besitzen als Zentren mit hohen Barrieren. Daher wird eine mittlere Brenneffizienz

$$\bar{\eta} = \frac{1}{\sigma \Phi t_{20\%}} \quad (2.6)$$

definiert [Att92].  $t_{20\%}$  ist die Zeit, in der die Fluoreszenz der beobachteten NPL um 20% ihres Anfangswertes abgenommen hat. Da die Größe des Laserflecks, die zur Bestimmung von  $\Phi$  bekannt sein muß, nur relativ aufwendig (z. B. mit einer zusätzlichen CCD-Kamera) bestimmt werden kann, wurde von Attenberger statt  $\bar{\eta}$  die leichter zu ermittelnde relative Brenneffizienz  $\eta^*$  eingeführt [Att92], die sich besonders für vergleichende Untersuchungen an unterschiedlichen Matrixsystemen oder Einbaulagen in einer Shpol'skii-Matrix eignet. Bei der Bestimmung der relativen Brenneffizienz  $\eta^*$  einer Photoproduktlinie von Perylen in n-Heptan wird z. B. die Brenneffizienz dieser Linie auf die Brenneffizienz der ursprünglichen Einbaulage, die als Referenzlinie dient, bezogen [Att92]:

$$\eta^* (\text{Photoproduktlinie}) = \frac{\bar{\eta}(\text{Photoproduktlinie})}{\bar{\eta}(\text{Referenzlinie})} \quad (2.7)$$

Diese Definition erleichtert die Bestimmung von  $\eta^*$ , da bei gleicher Anregungsgeometrie nur die Zeit  $t_{20\%}$  und die Laserleistung  $P$  beim Ausbrennen der beiden Linien gemessen werden müssen.

### 2.2.3. Nachweisverfahren für stabile spektrale Löcher

Durch das Lochbrennen wird im Bereich des spektralen Loches die Besetzungsdichte  $N(\nu)$  in der inhomogenen Verbreiterung bei der Laserwellenlänge  $\nu_{\text{Laser}}$  reduziert. Deshalb ist auch die Absorption der Probe bei der Wellenlänge, an der sich das Loch befindet, reduziert, die Transmission erhöht. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Transmission ist durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben (Gleichung 2.8), mit der transmittierten Intensität  $I_T(\nu)$ , der eingestrahlten Intensität  $I_0(\nu)$ , dem molaren Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\nu)$  der Zentrenkonzentration  $c$  und der Probenlänge  $l$ .

$$I_T(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu) \cdot c \cdot l} \quad (2.8)$$

Voraussetzung für diese Art der Messung ist, daß  $\alpha(\nu) \cdot c \cdot l \approx 1$  gilt. Dann reagiert die transmittierte Intensität am empfindlichsten auf Änderungen des Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\nu)$ .

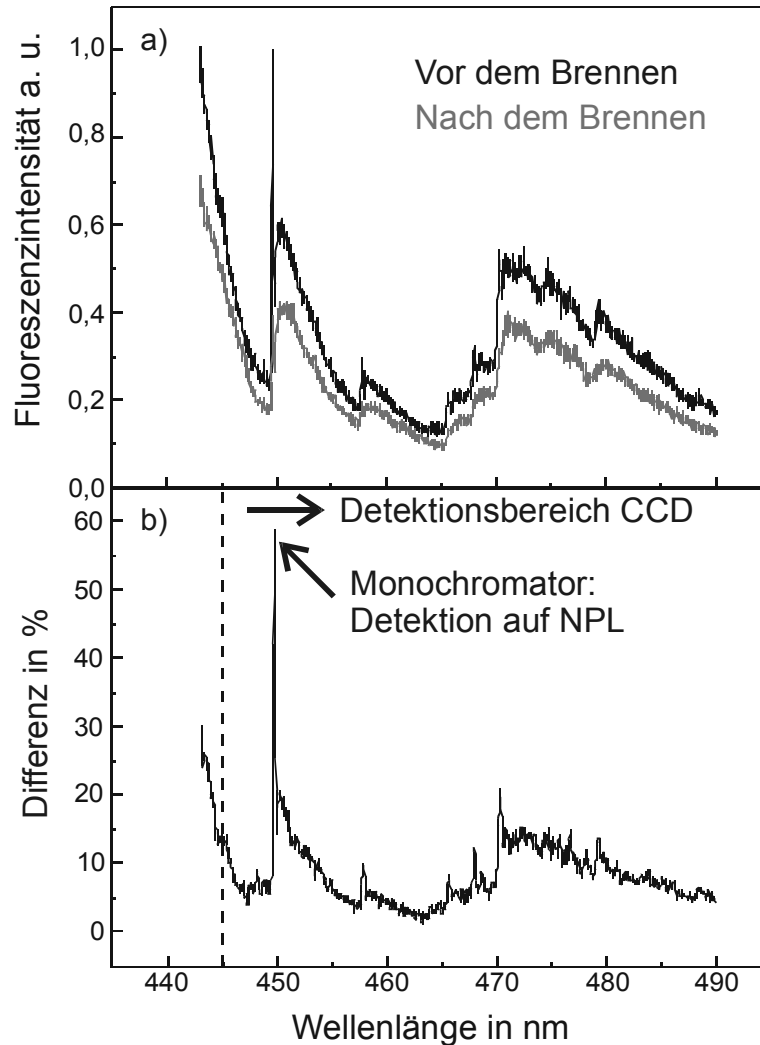
Die Messungen in dieser Arbeit beruhen dagegen auf Messung der Fluoreszenz der Proben bei selektiver Anregung mit einem schmalbandigen Laser. Dabei erhält man ein Fluoreszenzspektrum aus schmalen Nullphononlinien und breiten flachen Phononseitenbanden (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Intensität der Nullphononlinien ist bei ausreichend schmalbandiger Anregung proportional zur Besetzungsdichte  $N(\nu)$ , da sie proportional zur Zahl der resonant angeregten Moleküle ist. Sie wird beim Brennen stark verändert. Im Gegensatz dazu nimmt die Intensität der Phononseitenbanden nur geringfügig ab, da sie teilweise aus der Untergrundfluoreszenz nichtresonant angeregter Moleküle besteht, die nur schlecht oder überhaupt nicht ausbrennen. Auch die Fluoreszenz der Nullphononlinien besitzt einen nichtausbrennbaren Untergrund, der gegebenenfalls zu berücksichtigen ist. Man unterscheidet zwei Detektionsverfahren:

#### a) Fluoreszenzmessung mit hoher spektraler Auflösung

Aus dem Fluoreszenzspektrum wird mittels eines Monochromators nur ein kleiner Teil um eine Nullphononlinie herausgenommen. Normalerweise wird ein vibronischer Übergang mit geringem Untergrund herausgegriffen, im Falle von Perylen und 9-Aminoacridin meist der  $0' \rightarrow 1$ -Übergang. Ohne Untergrund erhielte man ein direkt zur Besetzungsdichte  $N(\nu)$  proportionales Signal. Der  $0' \rightarrow 0$ -Übergang kann wegen des störenden hohen Streulichtanteils des anregenden Lasers nicht verwendet werden. Nachteilig ist die geringe Signalthöhe, da nur ein kleiner Teil der Fluoreszenzintensität verwendet wird. Deshalb muß für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis stärker angeregt werden, was wiederum verstärktes Ausbrennen bei der Detektion zur Folge hat.

## b) Fluoreszenzmessung mit geringer spektraler Auflösung

Man detektiert das gesamte frequenzintegrierte Fluoreszenzspektrum ab der ersten vibronischen Nullphononlinie des  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs. Ein Raman-Notch-Filter blockt die Laserwellenlängen ab. Auf diese Weise erhält man hohe Signale und ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei geringer Anregungsleistung. Allerdings ist der Anteil des Untergrunds im Signal sehr groß.



**Bild 2.7:** Unterschiede der Detektionsverfahren von stabilen spektralen Löchern durch Fluoreszenzanregung am Beispiel 9-Aminoacridin in PVB. a) Fluoreszenzspektrum vor (schwarze Kurve) bzw. nach (graue Kurve) dem spektralen Lochbrennen. b) Differenz zwischen den beiden Spektren. Die größte Reduktion beobachtet man an der ersten vibronischen NPL. Bei hochauflösenden Messungen (Detektion auf NPL) erhält man daher einen niedrigen Untergrund, aber ein schwaches Signal; bei Detektion der Gesamtfluoreszenz (CCD-Kamera) erhält man einen großen Untergrund, aber dafür ein starkes Signal.

Der Unterschied zwischen beiden Methoden ist in Bild 2.7 verdeutlicht. Bild 2.7a zeigt die Fluoreszenzspektren von 9-Aminoacridin vor bzw. nach dem spektralen Lochbrennen mit einem HeCd-Laser; Bild 2.7b das zugehörige Differenzspektrum. Man erkennt, daß sich die größte Änderung an der ersten vibronischen NPL ergibt. Die Intensität wird an der NPL um ca. 50% reduziert während sich die spektral integrierte Gesamtfluoreszenz nur um ca. 30% ändert.

Detektiert man z. B. die E-Feldinduzierten Änderungen der spektralen Lochform nach Methode a (siehe 4.3.1), so erhält man ein geringeres Untergrundsignal und daraus resultierend eine deutlich stärkere Signaländerung als nach Methode b. Bei den orts aufgelösten Messungen mit einer CCD-Kamera (4.2.4) und 4.3.3), bei der ein höheres Signal aufgrund der geringeren Empfindlichkeit gegenüber den sonst verwendeten Photomultiplier notwendig ist, wurde dagegen Methode b verwendet. Dies hat allerdings den Nachteil, daß der auf ein E-Feld reagierende Anteil der Fluoreszenz geringer wird.

### 2.3. Eigenschaften ausgedehnter $\pi$ -Elektronensysteme.

Da bei der spektroskopischen Untersuchung von Gastmolekülen in Festkörpern nur deren Übergangsenergien sichtbar gemacht werden können, kann man mit Hilfe des spektralen Lochbrennens nur Verschiebungen in den Übergangsenergien eines Farbstoffmoleküls sehen. Diese werden allerdings extrem fein aufgelöst. Das spektroskopische Verhalten eines Farbstoffmoleküls wird hauptsächlich durch die Eigenschaften seines  $\pi$ -Elektronensystems bestimmt. Im folgenden soll ein einfaches quantenmechanisches Modell für die Beschreibung der spektroskopischen Eigenschaften von Molekülen mit ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystemen vorgestellt werden.

Begonnen wird mit dem experimentellen Ergebnis, daß in kettenförmigen Molekülen mit einem konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem (konjugierte Polyene) die Frequenz des elektronischen Überganges gesetzmäßig von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen (=Länge des  $\pi$ -Elektronensystems) abhängt. Es zeigt sich, daß die räumliche Ausdehnung eines  $\pi$ -Elektronensystems mit der Wellenlänge des elektronischen Überganges des dazugehörigen Farbstoffmoleküls korreliert ist [Pla64]. Es gilt in guter Näherung das Quadratwurzelgesetz nach Kuhn und Hauser [RNW88]:

$$\lambda_{\max} = 134 \cdot \sqrt{k} + 31 \text{ [nm]} \quad (2.9)$$

Die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen ist k. Da es auch möglich ist, ringförmigen  $\pi$ -Elektronensystemen eine effektive lineare Länge zuzuordnen, kann dieses Gesetz durch Einführung eines Korrekturfaktors (siehe A.1) auch auf die in

dieser Arbeit benutzten Farbstoffe (9-Aminoacridin und Perylen) angewendet werden.

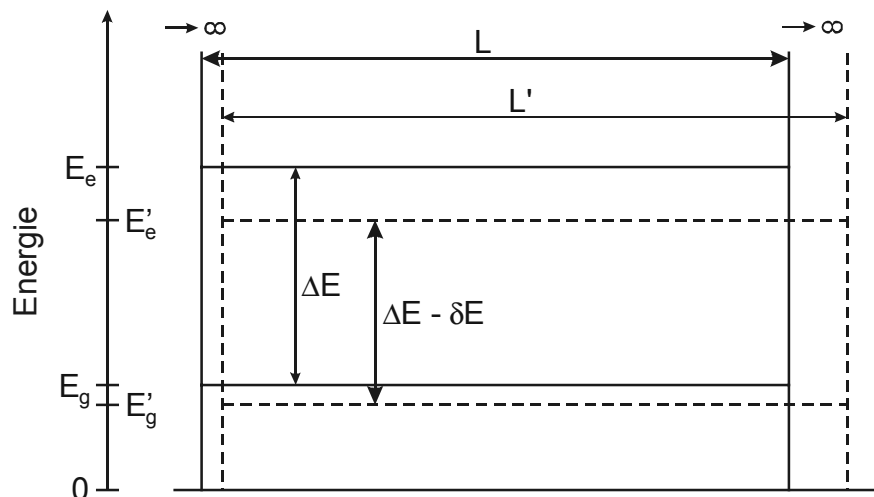
Im hier verwendeten Modell wird das  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs durch freie Elektronen im Kastenpotential beschrieben. Alle Randbedingungen werden pauschal durch den einzigen Parameter der effektiven Länge  $L$  des Kastenpotentials ausgedrückt, welcher somit die Energieniveaus und damit auch die elektronische Übergangsfrequenz bestimmt. In Bild 2.8 ist dies schematisch dargestellt. Die dort eingetragenen Energieeigenwerte  $E_g$  und  $E_e$  bestimmen die Energie des optischen Übergangs  $\Delta E$  ( $:=\Delta E_{eg}$ ). Die Eigenwerte  $E'_g$  und  $E'_e$  bestimmen dagegen die Übergangsenergie  $\Delta E'$  ( $:=\Delta E_{eg'}$ ) eines Potentials mit veränderter Länge  $L'$  (z.B. durch ein äußeres elektrisches Feld induziert). Die Energieeigenwerte  $E_n$  des Kastenpotentials ergeben sich nach Gleichung 2.10 [Pla64].

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (2.10)$$

Füllt man unter Beachtung des Pauliverbots die Orbitale  $n$  von unten her mit jeweils zwei Elektronen auf, so ergibt sich für die Energiedifferenz zwischen höchsten besetzten Energieniveau und niedrigsten unbesetzten

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (Z_\pi + 1) \quad (2.11)$$

die die Wellenlänge des optischen Übergangs bestimmt [Pla64].



**Bild 2.8:** Änderung (z. B. durch ein äußeres elektrisches Feld induziert) der effektiven Länge des Kastenpotentials, das zur Beschreibung von optischen Übergängen in Farbstoffmolekülen verwendet wird. Dadurch ändert sich die Energie  $\Delta E$  des optischen Übergangs.

In Gleichung 2.10 und 2.11 beschreibt  $L$  die Länge des Kastenpotentials,  $Z_\pi$  ist die Zahl der  $\pi$ -Elektronen,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $m$  die Elektronenmasse. Dieses Modell beschreibt auf einfache Weise die optischen Eigenschaften von Molekülen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen.

## 2.4. Verhalten stabiler spektraler Löcher in elektrischen Feldern

### 2.4.1. Elektrischer Feldeffekt in amorphen Matrizen

Spektrale Löcher kann man als hochempfindliche Sonde für Frequenzverschiebungen innerhalb der inhomogenen Verbreiterung benutzen. Dabei sind Verschiebungen in der Größenordnung der Halbwertsbreite des spektralen Lochs (für 9-Aminoacridin in PVB ca. 1-3 GHz, vgl. 4.3.1) sichtbar. Bei anderen spektroskopischen Verfahren werden diese Verschiebungen durch die inhomogene Verbreiterung überdeckt und sind deshalb nicht nachweisbar.

Vor wenigen Jahren konnten Orrit et al. [OBZP92] und Wild et al. [WGPR92] auf spektroskopischem Wege Frequenzverschiebungen an einzelnen Molekülen im elektrischen Feld nachweisen. Sie fanden in amorphen Matrixsystemen eine lineare Verschiebung mit der elektrischen Feldstärke, die aber für jedes Molekül individuell verschieden war. Die Gesamtheit der angeregten Farbstoffmoleküle zeigt daher eine breite, statistische Verteilung der Verschiebungen. Dies ist aufgrund der Vielfalt der Einbaulagen in der amorphen Matrix verständlich. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes zeigt jedes Molekül eine etwas andere Frequenzverschiebung, da die Orientierung zum elektrischen Feld statistisch verteilt ist und auch die Umgebung nicht einheitlich ist.

Betrachtet man nun ein spektrales Loch (Bild 2.9) so werden beim Anlegen eines elektrischen Feldes weniger Moleküle aus dem Bereich des ursprünglichen Loches heraustransportiert als in das Loch hinein, da ja die Besetzungsdichte bei der Frequenz, an der sich das Loch befindet, reduziert ist. Das Loch verbreitert bei gleichzeitiger Abnahme der Lochtiefe. Die Lochfläche bleibt dabei erhalten [Ka90]. Die Lochverbreiterung ist ein vollständig reversibler Prozeß. Ohne elektrisches Feld stellt sich die alte Lochform wieder ein.

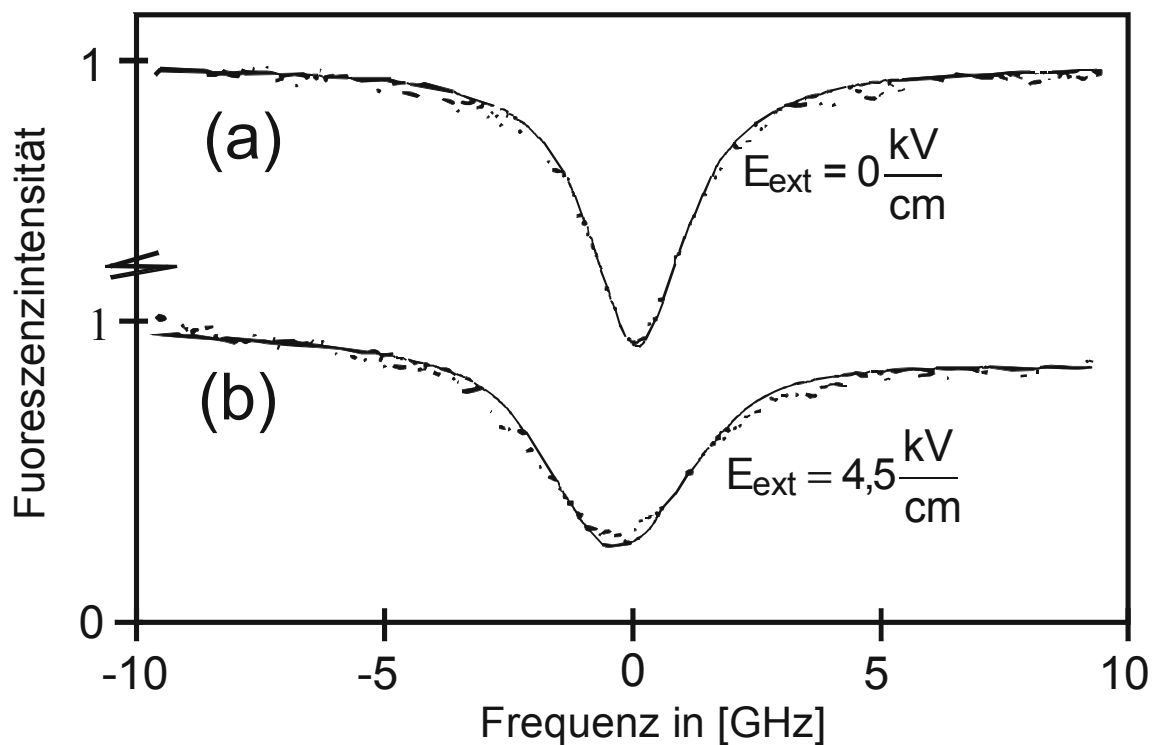
Um den linearen E-Feldeffekt zu quantifizieren, ohne detaillierte Informationen über die meist komplizierten, mikroskopischen Ursachen dieser E-Feldinduzierten Frequenzverschiebungen zu besitzen, führt man den sogenannten Verbreiterungskoeffizienten  $\bar{\beta}_b$  ein. Er ist ein Maß für die mittlere Verschiebbarkeit der Frequenz der Farbstoffmoleküle im elektrischen Feld. Der Verbreiterungskoeffizient  $\bar{\beta}_b$  kann nach Gleichung 2.12 erhalten werden.

$$\bar{\beta}_b := \frac{\Delta \nu_{1/2}}{\Delta E_{1/2}^{\text{lok}}} \quad (2.12)$$

Im Zähler von Gleichung 2.12 steht die Halbwertsbreite des spektralen Lochs (im Frequenzraum) bei der Feldstärke, bei der es gebrannt wurde (Brennfeldstärke). Im Nenner steht die Änderung der lokalen Feldstärke, d. h. der Feldstärke im Inneren der Matrix, die notwendig ist, um das Loch im Zentrum bis zur halben Lochtiefe aufzufüllen. Sie ist über die Gleichung 2. 13 mit der von außen an die Probe angelegten Feldstärke  $\vec{E}_{\text{ext}}$  verknüpft, wobei  $f$  der Lorentzfaktor ist, der in isotropen Matrizen verwendet werden kann [Bö73].

$$\vec{E}_{\text{lok}} = f \cdot \vec{E}_{\text{ext}} ; f = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \quad (2.13)$$

Anschaulich kann man sich den Verbreiterungskoeffizienten  $\bar{\beta}_b$  als die mittlere Verschiebung der Übergangsfrequenzen der beteiligten Gastmoleküle pro Feldstärkeeinheit vorstellen.

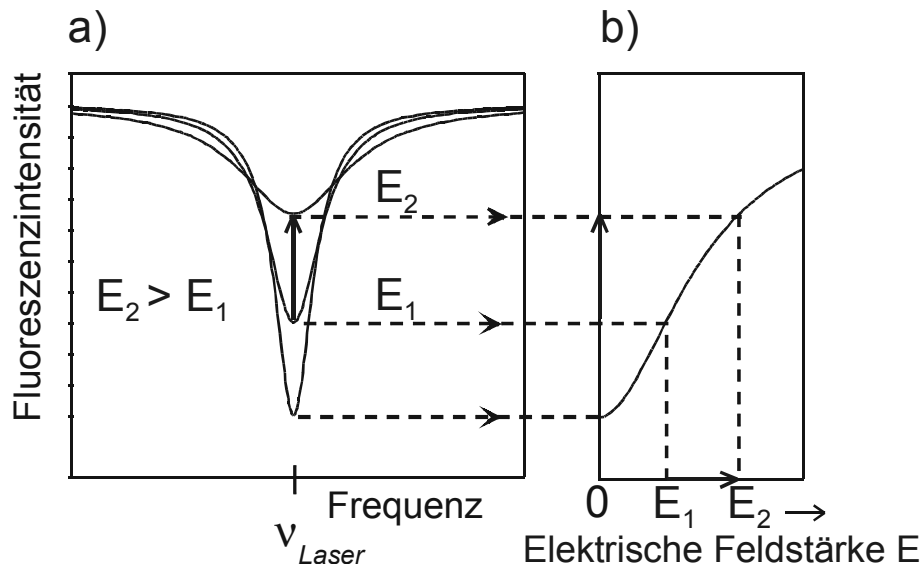


**Bild 2.9:** Spektrales Loch in Perylen PVB. a) ohne externes elektrisches Feld. b) mit externem elektrischem Feld [KABM90].

Trägt man die Lochtiefe als Funktion des elektrischen Feldes auf, so erhält man einen Verlauf, den man als Feldloch bezeichnet. Man kann analog zum Frequenzraum auch von einem Feldstärkeraum sprechen, in dem ein Feldloch gebrannt wird. Bild 2.10 zeigt den Zusammenhang von Frequenzloch (a) und



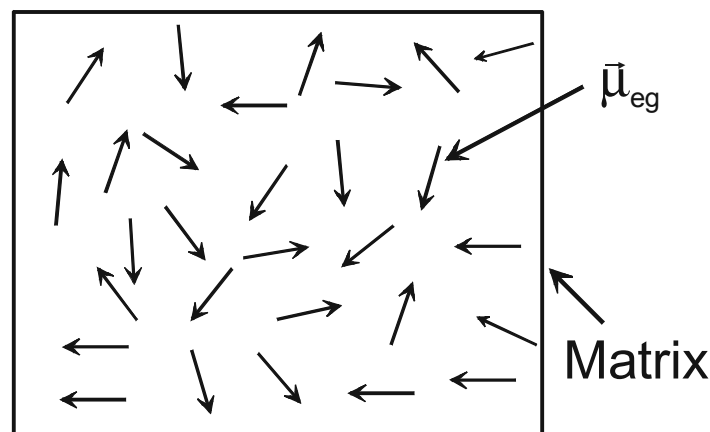
Feldloch (b) anschaulich. Wird bei einer Feldstärke  $\vec{E}_{\text{ext}}$  ein Loch gebrannt, so nimmt die Lochtiefe mit zunehmender Änderung der elektrischen Feldstärke ab (Bild 2.10 a). Die Abhängigkeit der Lochtiefe von der externen Feldstärke zeigt Bild 2.10 b).



**Bild 2.10:** Zusammenhang zwischen Frequenzloch (a) und Feldloch (b) [Ka90]

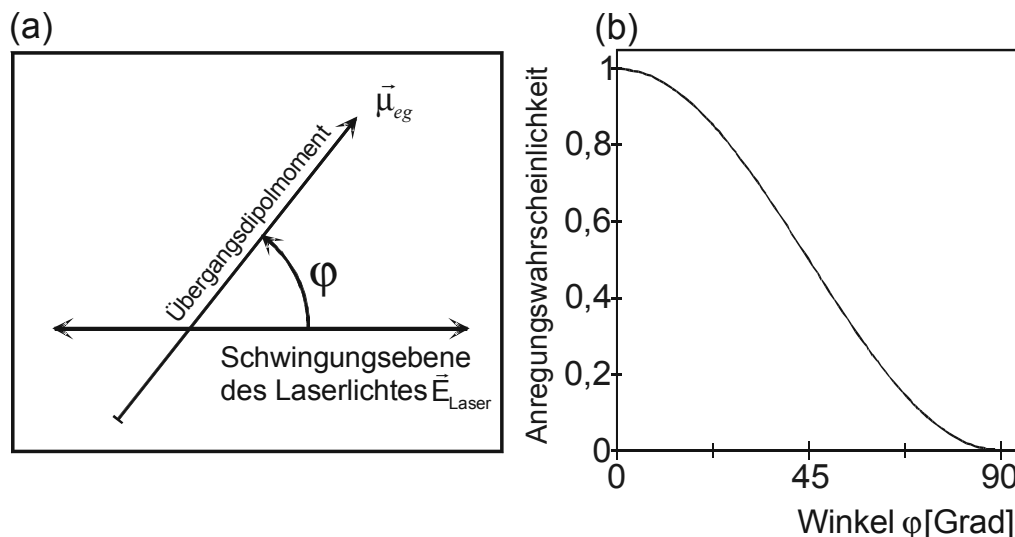
#### 2.4.2. Lochaufspaltung und Lochverbreiterung in amorphen Matrizen

Neben der gerade ansatzweise dargestellten Lochverbreiterung kann ein spektrales Loch in einer amorphen Matrix unter bestimmten Umständen auch aufspalten [We94]. Wie es dazu kommt, soll im nun folgenden anschaulich dargestellt werden. Betrachtet man ein polares Farbstoffmolekül (in dieser Arbeit 9-Aminoacridin), das als Gastmolekül in eine amorphe Matrix eingelagert ist, so zeigt sich, daß es beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand eine Änderung  $\Delta\bar{\mu}$  seines elektrischen Dipolmoments erfährt. Neben dieser elektrischen Dipolmomentänderung kann man dem Molekül auch noch ein Übergangsdipolmoment  $\bar{\mu}_{\text{eg}}$  zuordnen. Mit Hilfe dieses Übergangsdipolmoments  $\bar{\mu}_{\text{eg}}$  ist es möglich, die Orientierung eines Farbstoffmoleküls relativ zur Polarisationsrichtung des eingestrahnten Laserlichtes anzugeben.



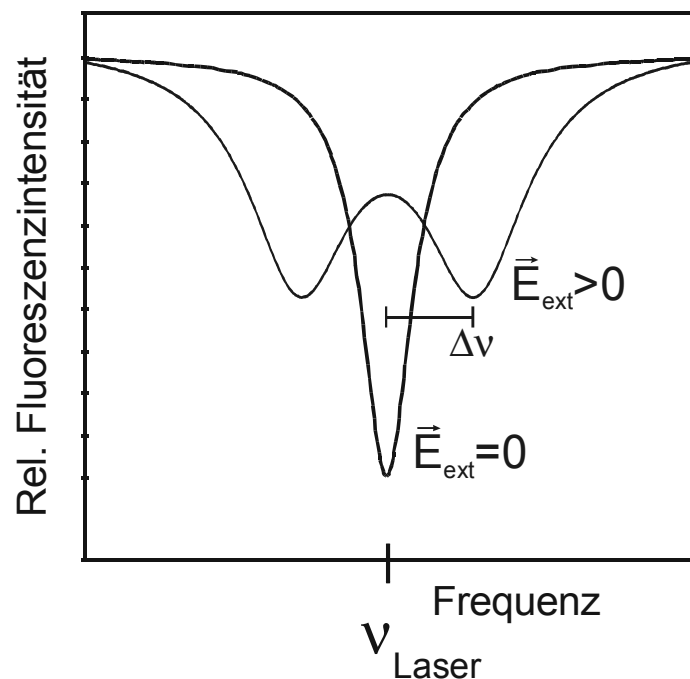
**Bild 2.11:** Isotrope Verteilung von Übergangsdipolmomenten  $\vec{\mu}_{eg}$  in einer Matrix

Bei 9-Aminoacridin sind  $\vec{\mu}_{eg}$  und  $\Delta\vec{\mu}$  parallel zueinander orientiert. Baut man nun diese Farbstoffmoleküle in eine amorphe Matrix ein, so findet man eine isotrope Verteilung der Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{eg}$  (Bild 2.11). Wird nun dieses Ensemble von Farbstoffmolekülen mit polarisiertem Laserlicht angeregt, so findet neben der Auswahl im Frequenzraum auch noch eine Auswahl der angeregten Farbstoffmoleküle bezüglich ihrer Orientierung zur Schwingungsebene des Laserlichtes statt.



**Bild 2.12:** Zusammenhang zwischen Anregungswahrscheinlichkeit und Lage des Übergangsdipolmoments. a): Einfache Illustration der Lage der Schwingungsebene des Lasers und des Übergangsdipolmoments eines Farbstoffmoleküls zueinander. b): Anregungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von  $\varphi$ .

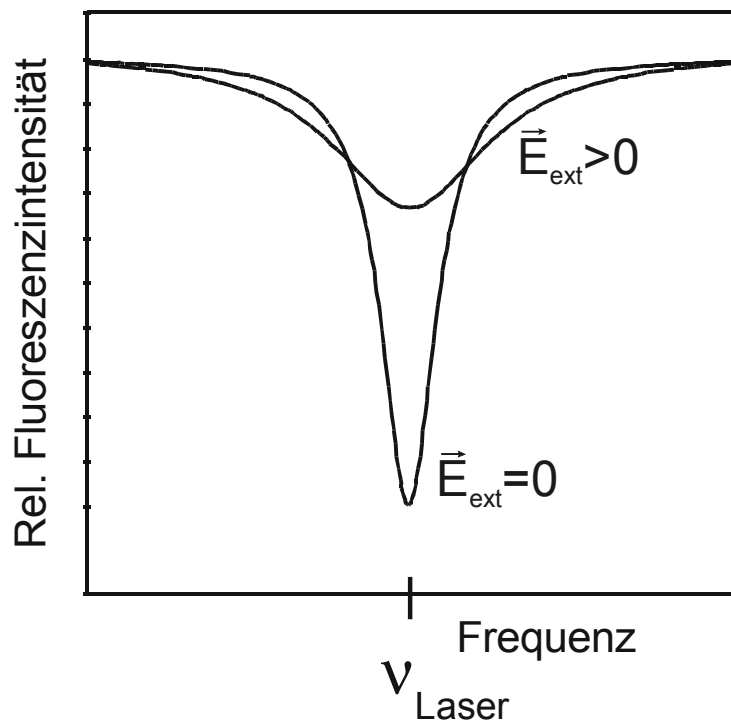
Dies beruht auf der Tatsache, daß die Anregungswahrscheinlichkeit eines bestimmten Gastmoleküls proportional zu  $\cos^2(\varphi)$  ist, wenn  $\varphi$  den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{eg}$  und der Schwingungsebene des Laserlichts bezeichnet. Es werden also bevorzugt solche 9-Aminoacridin Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmomente parallel zu der Schwingungsebene des Lasers liegen (Bild 2.12). Wird ein derartiges Farbstoff/Matrix-System in ein externes elektrisches Feld  $\vec{E}_{ext}$  gebracht, so kann dieses externe elektrische Feld  $\vec{E}_{ext}$  entweder senkrecht oder parallel zur Polarisationsrichtung des eingestrahlten Laserlichts stehen. (Alle anderen Orientierungen sind natürlich möglich, sollen hier aber nicht betrachtet werden.) Liegt nun das externe elektrische Feld  $\vec{E}_{ext}$  parallel zur Polarisationsrichtung des Lasers, so besitzen die angeregten Moleküle durch die eben besprochene Auswahl bei der Anregung eine Vorzugsrichtung zum externen elektrischen Feld  $\vec{E}_{ext}$ . Reagiert nun das Farbstoffmolekül mit einer zur externen Feldstärke in erster Näherung linearen Frequenzverschiebung, so werden die parallel zu  $\vec{E}_{ext}$  orientierten Moleküle spektral von den antiparallel zu  $\vec{E}_{ext}$  orientierten getrennt. Die Entartung bezüglich  $\vec{\mu}_{eg}$  und  $-\vec{\mu}_{eg}$  wird aufgehoben und das spektrale Loch spaltet im elektrischen Feld  $\vec{E}_{ext}$  in zwei Komponenten auf, wie Bild 2.13 zeigt.



**Bild 2.13:** Aufspaltung des spektralen Lochs in zwei Komponenten bei paralleler Lage von  $\vec{\mu}_{eg}$  zu  $\vec{E}_{ext}$ . Ursache ist die Aufhebung einer Richtungsentartung.

Entscheidend anders stellt sich dieser Sachverhalt dar, wenn man das externe elektrische Feld senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lasers wählt. Nun werden

bevorzugt die Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_{eg}$  senkrecht zu  $\vec{E}_{ext}$  orientiert sind. Reagiert das Farbstoffmolekül wieder mit einer in erster Näherung linearen Frequenzverschiebung auf das externe elektrische Feld, so verbreitert das spektrale Loch nur (siehe Bild 2.14).



**Bild 2.14:** Verbreiterung des spektralen Lochs bei senkrechter Lage von  $\vec{\mu}_{eg}$  zu  $\vec{E}_{ext}$ .

Analog dem im vorhergehenden Absatz eingeführtem Verbreiterungskoeffizienten  $\bar{\beta}_b$  führt man zur quantitativen Beschreibung von Aufspaltungsphänomenen den sogenannten Aufspaltungskoeffizienten  $\bar{\beta}_s$  ein. Er ist ein Maß dafür, wie weit die parallel und die antiparallel orientierten Moleküle im Frequenzraum durch ein externes elektrisches Feld im Mittel getrennt werden. Der Aufspaltungskoeffizient  $\bar{\beta}_s$  ist durch Gleichung 2.14 definiert.

$$\bar{\beta}_s := \frac{\Delta\nu}{\Delta E_{lok}} \quad (2.14)$$

Im Nenner von Gleichung 2.14 steht der Betrag der Differenz von Brennfeldstärke in der Matrix (in der Regel 0) zu Detektionsfeldstärke in der Matrix. Im Zähler steht die Verschiebung, die das Maximum einer Lochkomponente im Frequenzraum bei der Feldstärke  $\Delta E_{lok}$  erfährt (siehe auch Bild 2.13). Die lokale Feldstärke in der Matrix  $\Delta E_{lok}$  ist wieder über  $\Delta E_{lok} = f \cdot \Delta E_{ext}$  mit der externen Feldstärke  $\Delta E_{ext}$  verknüpft.

### 2.4.3. Lochaufspaltung in kristallinen Matrizen

Messungen des elektrischen Feldeffekts in kristallinen Systemen wurden sowohl an organischen Systemen (farbstoffdotierte Molekulkristalle) als auch an anorganischen Systemen wie z. B. Farbzentren in Diamant oder Saphir durchgeführt. Ein spektrales Loch kann in diesen Systemen in mehrere spektrale Komponenten aufspalten, die sich linear mit der Stärke des E-Felds immer weiter vom Zentrum des ursprünglichen Lochs wegverschieben. Die Aufspaltung kann entweder durch Aufhebung der Entartung des Niveaus eines einzigen Zentrums (wahrer Stark-Effekt) oder durch Aufhebung einer Orientierungsentartung von Singulett-Niveaus (Pseudo-Stark-Effekt) entstehen [HM83]. Das genaue Aufspaltungsmuster ist von der Symmetrie der Störstelle und von der Geometrie der Versuchsanordnung abhängig. Zusätzlich kann aber auch eine Verbreiterung des Lochs wie in amorphen Systemen auftreten.

In Molekulkristallen liegen die Farbstoffmoleküle meist in wenigen diskreten Einbaulagen vor. Je nach Orientierung zum externen elektrischen Feld wird die Frequenz des optischen Übergangs unterschiedlich verschoben. In Kristallen mit Inversionssymmetrie gehören zu einer Einbaulage, mindestens zwei verschiedene Orientierungen des Gastmoleküls relativ zum externen Feld. Diese beiden Molekülgruppen reagieren mit einer entgegengesetzt gleichen Verschiebung der Übergangsenergie. Abhängig von der Geometrie der Versuchsanordnung beobachtet man eine Aufspaltung des spektralen Lochs in zwei Komponenten (Pseudo-Stark-Effekt). Eine Lochaufspaltung kann bei diesen Systemen also auch bei unpolaren Farbstoffen auftreten (z. B. Perylen in n-Heptan,[Att92]). Als Maß für die Frequenzverschiebung dient wieder ein Aufspaltungskoeffizient  $\bar{\beta}_s$  der analog zu Gleichung 2.14 definiert ist:

$$\bar{\beta}_s := \frac{\Delta\nu}{\Delta E_{\text{lok}}} \quad (2.15)$$

### 2.4.4. Bisherige Beschreibung des elektrischen Feldeffekts von Farbstoffmolekülen

In bisherigen Beschreibungen des E-Feldeffekts geht man von punktförmigen Molekülen mit Dipolmomenten aus. Für einen Zustand  $j$  ergibt sich eine Energieverschiebung im elektrischen Feld nach Gleichung 2.16 [SM87].

$$E_j^{\text{Feld}} = E_j^0 - \vec{\mu}_{M,j} \cdot \vec{E}_{\text{ges}} - \frac{1}{2} \cdot \vec{E}_{\text{ges}} \cdot \alpha_j \cdot \vec{E}_{\text{ges}} \quad (2.16)$$

Wobei  $\vec{\mu}_{M,j}$  das permanente Dipolmoment des Moleküls angibt, das für unpolare Moleküle 0 ist, und  $\alpha_j$  den Polarisierbarkeitstensor des Zustands  $j$  darstellt.  $\vec{E}_{\text{ges}} = \vec{E}_{\text{int}} + \vec{E}_{\text{lok}}$  bezeichnet das gesamte elektrische Feld, das am Ort des Moleküls herrscht, und setzt sich aus dem lokalen elektrischen Feld  $\vec{E}_{\text{lok}}$ , das die Polarisierung

der Matrixmoleküle mit berücksichtigt, und dem durch die Atome der Matrixmoleküle erzeugten internen Feld  $\vec{E}_{\text{int}}$  zusammen. Der Energieabstand zwischen dem Grundzustand g und dem angeregten Zustand e, ergibt sich zu:

$$\Delta E_{\text{eg}}^{\text{M,Feld}} = \Delta E_{\text{eg}}^{\text{M},0} - \Delta \vec{\mu}_{\text{eg}}^{\text{eff}} \cdot \vec{E}_{\text{lok}} - \frac{1}{2} \cdot \vec{E}_{\text{lok}} \cdot \Delta \alpha_{\text{eg}} \cdot \vec{E}_{\text{lok}} \quad (2.17)$$

$$\text{mit } \Delta \vec{\mu}_{\text{eg}}^{\text{eff}} = \Delta \vec{\mu}_{\text{eg}} + \vec{E}_{\text{int}} \cdot \Delta \alpha_{\text{eg}} \quad (2.18)$$

Dabei gilt  $\Delta \vec{\mu}_{\text{eg}} = \vec{\mu}_{\text{e}} - \vec{\mu}_{\text{g}}$  (d. h.  $\Delta \vec{\mu}_{\text{eg}}$  ist die Differenz der Dipolmomente zwischen Grundzustand und angeregten Zustand); eine analoge Definitionen gilt für  $\Delta \alpha_{\text{eg}}$ . Die anderen Terme mit  $\vec{E}_{\text{int}}$  sind in  $\Delta E_{\text{eg}}^{\text{M},0}$  zusammengefaßt.  $\Delta \vec{\mu}_{\text{eg}}^{\text{eff}}$  wird als effektive Dipolmomentänderung bezeichnet und beschreibt formal den E-Feldeffekt eines Farbstoff/Matrix-Systems. Im allgemeinen enthält die Verschiebung der Übergangsenergie als Funktion des lokalen Feldes sowohl einen linearen, als auch einen quadratischen Term in der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}_{\text{lok}}$ . Man spricht formal auch vom linearen und quadratischen Stark-Effekt.

Die einfache Beschreibung des linearen E-Feldeffekts beruht auf der Annahme, daß die Energieverschiebung  $h\Delta\nu$  des Übergangs im  $\pi$ -Elektronensystem mit der Änderung der elektrostatischen Energie eines Punktdipols im elektrischen Feld gleichgesetzt werden darf. Daher ist es nicht verwunderlich, daß diese einfache Beschreibung bei verschiedenen experimentellen Ergebnissen zu Problemen führt. So fanden z. B. Dicker et al. [DJNW83] bei der Untersuchung des E-Feldeffekts des polaren Farbstoffs Chlorin in unpolaren n-Hexan- und n-Oktan-Einkristallen eine ungewöhnliche Richtungsabhängigkeit der effektiven Dipolmomentänderung  $\Delta \vec{\mu}_{\text{eg}}^{\text{eff}}$  bei den verschiedenen Edukt- und Photoproduktlinien.

Bei unpolaren Farbstoff/Matrix-Systemen, bei denen der E-Feldeffekt allein durch die Wechselwirkung mit der Matrix entsteht, treten noch größere Probleme auf. So fand Attenberger [ABM91][Att92] an den verschiedenen Einbaulagen und Photoproduktlinien von Perylen in der Shpol'skii-Matrix n-Heptan E-Feldeffekte, die sich in ihrer Stärke um einen Faktor 6 unterschieden. Die Stärke des E-Feldeffekts war mit der Lochbrenneffizienz (siehe 2.2.2), die von den lokalen Bindungsverhältnissen abhängt, der betreffenden Einbaulage bzw. Photoproduktlinie korreliert (vgl. 2.5.2). Die Untersuchungen des E-Feldeffekts von Perylen in amorphen unpolaren Matrizen von Bauer [Ba91][Att92], ergaben ebenfalls eine Korrelation zwischen dem E-Feldeffekt und der Lochbrenneffizienz in der entsprechenden Matrix [Ba91]. Diese Ergebnisse zeigen, daß man insbesondere die lokalen Bindungsverhältnisse zwischen  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffmolekül und Matrix berücksichtigen muß. Für eine Erklärung dieser Ergebnisse ist also notwendig, neue Modellvorstellungen zum E-Feldeffekt von Farbstoffmolekülen zu entwickeln (siehe 2.5).

## 2.5. Grundlagen für eine Erklärung des E-Feldeffekts in Perylen/Matrix-Systemen

Der E-Feldeffekt von spektralen Löchern wurde an zahlreichen Farbstoff/Matrixsystemen, insbesondere auch im Hinblick auf technische Anwendungen in der Photonik wie optische Datenspeicherung oder Wellenlängendemultiplexing [MW95][Bo96][DBRW96][PGAR98], untersucht. Es fehlt jedoch nach wie vor ein genaueres physikalisches Modell für die Ursache des E-Feldeffekts bei dem die Struktur von Farbstoffmolekül und Matrix und deren Wechselwirkung eingeht. Aufbauend auf den Untersuchungen des E-Feldeffekts des polaren Farbstoffs 9-Aminoacridin, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, soll das Modell unserer Arbeitsgruppe zum E-Feldeffekt polarer Moleküle vorgestellt werden (2.5.1) [Hu97]. In 2.5.2 werden grundlegende experimentelle Ergebnisse zur Erklärung des E-Feldeffekts unpolarer Moleküle vorgestellt. Dabei handelt es sich um spektroskopische Untersuchungen an vdW-Komplexen des unpolaren Farbstoffs Perylen [KOPS87][BDBT87][DT85][ST84], die ein mikroskopisches Verständnis der sog. solvent-shift (siehe 2.1.1) ermöglichen, um Untersuchungen des E-Feldeffekts des unpolaren Farbstoffs Perylen in verschiedenen Matrixsystemen [Ba91][Att92], die die Abhängigkeit des E-Feldeffekts von den lokalen Bindungsverhältnissen zwischen  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs und Matrix zeigen, und um neuere Ergebnisse aus der Einzelmolekülspektroskopie, die den Einfluß der Symmetrie der Matrix auf den E-Feldeffekt einzelner Farbstoffmoleküle aufzeigen [OBZP92][BTLW99][BOBW00][WGPR92][PRW96].

### 2.5.1. Erklärung des E-Feldeffekts polarer Farbstoffmoleküle mit Hilfe der Längenänderung eines Kastenpotentials

Bei polaren Farbstoffmolekülen beobachtet man unter gewissen Randbedingungen im elektrischen Feld ein Aufspalten des spektralen Lochs in zwei Komponenten. Dieser Effekt beruht auf einer internen Asymmetrie der Gastmoleküle. Er wird deshalb auch als intramolekularer E-Feldeffekt bezeichnet und tritt nur bei polaren Farbstoffmolekülen wie z. B. 9-Aminoacridin auf. Quantitativ wird er durch den in Gleichung 2.14 definierten Aufspaltungskoeffizienten  $\bar{\beta}_s$  beschrieben. Anschaulich verständlich gemacht wurde er in Abschnitt 2.4.2. Die bisherigen Versuche, diesen Effekt mathematisch zu beschreiben (elektrostatisches Modell), sind aber nicht ausreichend (vgl. Abschnitt 2.4.4). Dies liegt hauptsächlich an der Tatsache, daß man bisher die Farbstoffmoleküle als punktförmige zu beschreiben suchte.

Im Modell unserer Arbeitsgruppe wird die Struktur des Farbstoffmoleküls mit einbezogen, und soll anhand des in dieser Arbeit verwendeten Systems 9-Aminoacridin in PVB vorgestellt werden. In diesem System findet man bei

( $\vec{E}_{\text{Laser}} \parallel \vec{E}_{\text{lok}}$ ) eine Aufspaltung des spektralen Lochs in zwei Komponenten, die um  $\pm \Delta\nu(\vec{E}_{\text{lok}})$  verschoben sind. Die Ursache dafür ist, daß die Frequenzverschiebung des optischen Übergangs für Moleküle mit paralleler Lage des Übergangsdipolmoments zum lokalen elektrischen Feld entgegengesetzt gleich der für Moleküle mit antiparalleler Lage ist. Nach unserem Modell [Hu97] ist diese Frequenzverschiebung auf eine E-Feldinduzierte Längenänderung des  $\pi$ -Elektronensystems des Farbstoffs und damit des zur Beschreibung des optischen Übergangs verwendeten Kastenpotentials zurückzuführen, die in einem Fall positiv im anderen Fall negativ ist.

Wie es aufgrund eines unsymmetrischen Aufbaus des Moleküls zu einer E-Feldinduzierten Längenänderung kommen kann, soll zunächst anhand eines einfachen Beispielmoleküls klargemacht werden (Bild 2.15). Dieses Molekül besitzt ein lineares  $\pi$ -Elektronensystem, das aus einer aromatischen C-C- und einer aromatischen C-N-Bindung besteht. Jeder Bindung wird ein Bindungspolarisierbarkeitstensor  $\vec{b}$  zugeordnet, der ein Maß für die Verschiebbarkeit des negativen Ladungsschwerpunkts gegenüber dem positiven Ladungsschwerpunkt der betreffenden Bindung ist. Wirkt nun ein elektrisches Feld z. B. in longitudinaler Richtung (hier negativer x-Richtung), so ergeben sich die in Bild 2.15 dargestellten Veränderungen. Die Ladungsschwerpunkte einer jeden Bindung werden proportional der entsprechenden Komponente des Bindungspolarisierbarkeitstensors verschoben. Da aber die longitudinale Komponente des Bindungspolarisierbarkeitstensors der aromatischen C-C-Bindung ( $b_l = 11,56 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ) in etwa doppelt so groß wie die der aromatischen C-N-Bindung ( $b_l = 4,90 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ) ist [Hu97], wird das  $\pi$ -Elektronensystem des Moleküls bei der im Bild 2.15 gezeigten Feldrichtung gestaucht, wobei  $\Delta\vec{L} = \vec{L}_{x(\text{C-C})} - \vec{L}_{x(\text{C-N})}$  diese Längenänderung angibt. Die Strecken  $\vec{L}_x$  folgen aus der Definitionsgleichung der Polarisierbarkeit  $q \cdot \vec{L} = \epsilon_0 \cdot \vec{b} \cdot \vec{E}_{\text{lok}}$  durch einfaches Umformen zu:

$$\vec{L} = \frac{\epsilon_0 \cdot \vec{b} \cdot \vec{E}_{\text{lok}}}{q} \quad (2.19)$$

Dabei entspricht  $q$  dem Anteil der Ladung eines  $\pi$ -Elektrons, der auf die entsprechende Bindung entfällt. Unter der Annahme, daß das  $\pi$ -Elektronensystem aus  $N_\pi$   $\pi$ -Bindungen aufgebaut ist, fällt im Mittel auf jede Bindung nur der  $1/N_\pi$ -te Anteil eines speziellen Elektrons.

$\vec{b}$  ist der Bindungspolarisierbarkeitstensor und besitzt im Bindungskoordinatensystem Diagonalfom, wobei  $b_l$  die longitudinale,  $b_t$  die transversale und  $b_v$  die vertikale Komponente bezeichnen. Entsprechend der Lage des in Bild 2.15 gezeigten Moleküls hat er folgendes Aussehen im Molekülkoordinatensystem:



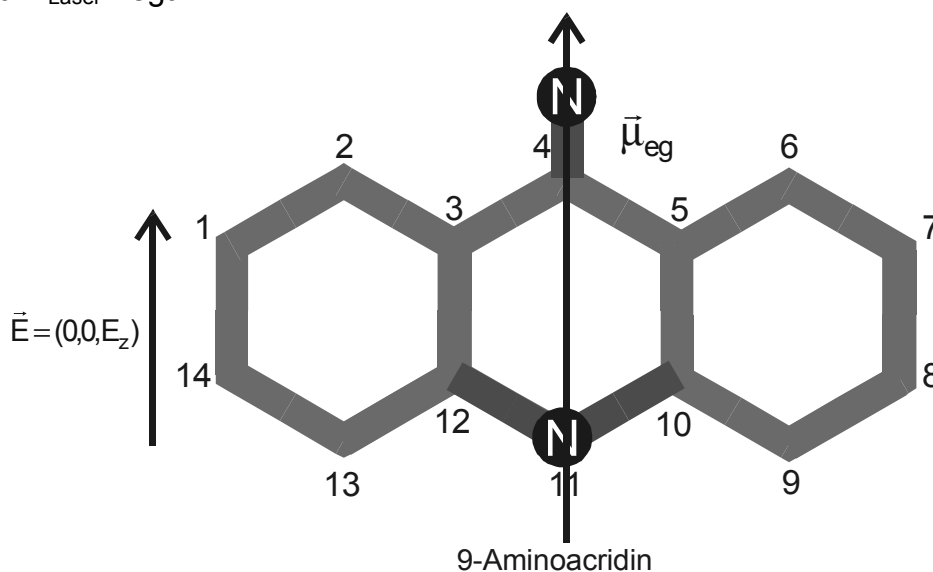


Verschiebungsvektor  $\vec{L}_2$  subtrahiert wird. An Atomplätzen, an denen sich mehr als zwei  $\pi$ -Bindungen treffen, wird paarweise ein Veränderungsvektor  $\Delta\vec{L}_i$  berechnet; der Veränderungsvektor  $\Delta\vec{L}$  ergibt sich dann als Summe über all diese paarweisen Veränderungsvektoren:

$$\Delta\vec{L} = \sum_i \Delta\vec{L}_i \quad (2.21)$$

Der Veränderungsvektor des gesamten Moleküls  $\Delta\vec{L}_{\pi\text{-Sys}}(\vec{E}_{\text{lok}})$  ist die Vektorsumme über alle  $\Delta\vec{L}$ . Dessen Betrag entspricht die gesamte Längenänderung des  $\pi$ -Elektronensystems, und seine Orientierung zum elektrischen Feld gibt an, ob es sich um eine Verlängerung oder Verkürzung handelt [Hu97].

Die Berechnung von  $\Delta\vec{L}_{\pi\text{-Sys}}(\vec{E}_{\text{lok}})$  kann durch Symmetrieüberlegungen noch vereinfacht werden, wie am Beispiel des Farbstoffs 9-Aminoacridin verdeutlicht werden soll (Bild 2.16). Im gezeigten Fall liegt das lokale elektrische Feld parallel zur Symmetrieachse des Farbstoffmoleküls, die gleichzeitig die Richtung des permanenten Dipolmoments und des Übergangsdipolmoments  $\vec{\mu}_{\text{eg}}$  angibt. Diese Lage entspricht im Experiment gerade dem Fall der Lochaufspaltung ( $\vec{E}_{\text{lok}} \parallel \vec{E}_{\text{Laser}}$ ), da über die Laserpolarisation bevorzugt die Moleküle ausgewählt werden, deren  $\vec{\mu}_{\text{eg}}$  parallel zu  $\vec{E}_{\text{Laser}}$  liegt.



**Bild 2.16:**  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs 9-Aminoacridin mit Bezeichnung der Atomplätze. Bei (anti)paralleler Lage des elektrischen Felds zum Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{\text{eg}}$  ergibt sich die stärkste Verschiebung des optischen Übergangs.

Die Veränderungsvektoren  $\Delta\vec{L}$  an den Atomplätzen 1 und 14 bzw. 7 und 8 liegen jeweils antiparallel und addieren sich paarweise zu Null. An den Atomplätzen 2, 6, 9, 11 und 13 tritt nach obigen Verfahren keine Längenänderung auf. Da an Atomplatz

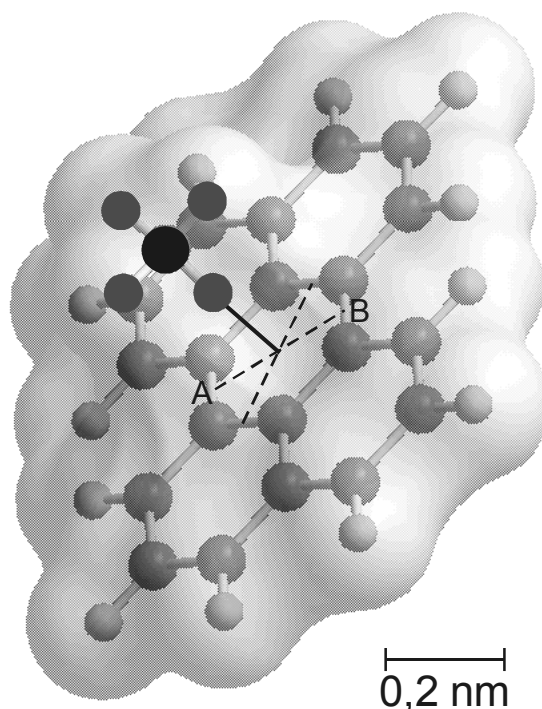
11 ein N-Atom in den benzolartigen Ring eingebaut ist, heben sich die Veränderungsvektoren an den Stellen 3 und 12 bzw. 5 und 10 nicht auf; das  $\pi$ -Elektronensystem wird dadurch leicht kürzer. An Stelle 4 kommt es durch die geringere Polarisierbarkeit der aromatischen C-N-Bindung gegenüber einer aromatischen C-C-Bindung dagegen zu einer Verlängerung, die ca. einen Faktor sieben größer ist, so daß sich als Nettoeffekt eine Verlängerung ergibt. Die aus dem Modell in Abhängigkeit von der Feldstärke vorhergesagte Längenänderung  $\Delta \bar{L}_{\pi-\text{Sys}}$  läßt sich in einen  $\bar{\beta}_s$ -Wert umrechnen und mit dem experimentell bestimmten  $\bar{\beta}_s$ -Wert vergleichen. Für die vorliegende parallele Lage von  $\vec{\mu}_{\text{eg}}$  zu  $\vec{E}_{\text{lok}}$  ergibt sich ein  $\bar{\beta}_s$ -Wert von 305 MHz·cm/kV [Hub97] der größenordnungsmäßig mit dem experimentell bestimmten  $\bar{\beta}_s$ -Wert von  $260 \pm 50$  MHz·cm/kV (siehe 4.3.1) übereinstimmt. Das Modell wurde auch auf andere polare Farbstoffmoleküle angewendet, wobei z. B. für das System Resorufin in PVB der berechnete  $\bar{\beta}_s$ -Wert (195 MHz·cm/kV) [Hub97] ebenfalls gut mit dem gemessenen  $\bar{\beta}_s$ -Wert (200 MHz·cm/kV) [RBMM88][We94] übereinstimmte.

### 2.5.2. Grundlagen für die Erklärung des E-Feldeffekts unpolarer Farbstoffmoleküle

Der Effekt, daß spektrale Löcher im elektrischen Feld verbreitern, wird als intermolekularer Effekt bezeichnet. Dieses Phänomen tritt sowohl bei polaren als auch bei unpolaren Gastmolekülen auf. Er hat seine Ursache in der Wechselwirkung des  $\pi$ -Elektronensystems des Farbstoffmoleküls mit den umgebenden Matrixmolekülen. Deshalb bezeichnet man diesen Effekt auch als Matrixeffekt oder eben als intermolekularen E-Feldeffekt. Für ein besseres Verständnis dieses Effekts ist es hilfreich, zuerst die mikroskopische Ursache für die Verschiebung des optischen Übergangs durch die Wechselwirkung mit der Matrix (sog. solvent-shift, siehe 2.1.1) genauer zu verstehen.

Durch die Entwicklung der Düsenstrahl-Spektroskopie wurde es möglich, an sog. van der Waals (vdW)-Komplexen (Molekül-Cluster, die durch Dispersionswechselwirkung aneinander gebunden sind) den Einfluß einzelner an das Farbstoffmolekül angelagerter Moleküle auf die Frequenzverschiebung des optischen Übergangs zu untersuchen. Insbesondere wurde die Matrixverschiebung von dem in dieser Arbeit untersuchten Farbstoff Perylen in vdW-Komplexen mit n-Alkanen detailliert bestimmt [KOPS87][BDBT87][DT85][ST84]. Es zeigt sich, daß der rein elektronische Übergang des Farbstoffs durch Anlagerung eines n-Alkans (1:1-Komplex) rot verschoben wird, wobei die Größe der Matrixverschiebung von der Länge des n-Alkans abhängt (Methan:  $-82 \text{ cm}^{-1}$  bis Dekan:  $-337 \text{ cm}^{-1}$ ). Allerdings nimmt die Matrixverschiebung nicht linear mit der Anzahl n der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu, sondern proportional  $n^x$  ( $x < 1$ ) zu

[DT85]. Werden dagegen zwei identische n-Alkane auf gegenüberliegenden Seiten des Perylenmoleküls angelagert, so erhält man in etwa die doppelte Matrixverschiebung. Dies zeigt, daß die Matrixverschiebung empfindlich von den Berührungspunkten zwischen  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs und des n-Alkans abhängt. Diese Berührungspunkte werden im nachfolgenden als sog. Kontaktstellen bezeichnet.



**Bild 2.17:** Schematische Darstellung des vdW-Komplexes von Perylen mit einem Methanmolekül (dunkel gezeichnet), der dem Idealfall einer zentralen Kontaktstelle entspricht. Ein H-Atom des Methanmoleküls befindet sich genau über dem mittleren Ring des Perylenmoleküls. Die graue Wolke entspricht der vdW-Oberfläche des Komplexes. Molekülabstand nach [KOPS87][BDBT87].

Bei Anlagerung des kleinsten Alkans Methan zeigt ein H-Atom genau in Richtung des Zentrums des mittleren Rings [KOPS87]. Bild 2.17 zeigt schematisch diese Situation. Das H-Atom des Methanmoleküls befindet sich ca. 0,23 nm über dem Zentrum von Perylen [KOPS87][BDBT87], die graue Wolke entspricht dem vdW-Radius des Systems. Wird statt Methan Ethan angelagert, so erhält man durch die zusätzliche  $\text{CH}_3$ -Gruppe eine weitere Kontaktstelle. Das H-Atom dieser Kontaktstelle kann aber aufgrund der unterschiedlichen Länge einer einfachen C-C-Bindung gegenüber einer aromatischen C-C-Bindung nicht genau im Zentrum eines zweiten Rings liegen. Dies

hat zur Folge, daß die Rotverschiebung durch Ethan nicht das doppelte der von Methan beträgt, sondern geringer ausfällt ( $-133\text{cm}^{-1}$ ). Bei Anlagerung zweier identischer n-Alkane auf gegenüberliegenden Seiten, liegen dagegen identische Kontaktstellen vor. Überträgt man dies auf die Matrixverschiebung von Perylen in einem Festkörper, die typischerweise bei ca.  $1500\text{cm}^{-1}$  liegt (z. B. Perylen in n-Heptan oder n-Hexan [LHP01]), so liegt es nahe, sich die Matrixverschiebung in erster Näherung aus den Einzelbeiträgen jeder Kontaktstelle zusammengesetzt zu denken.

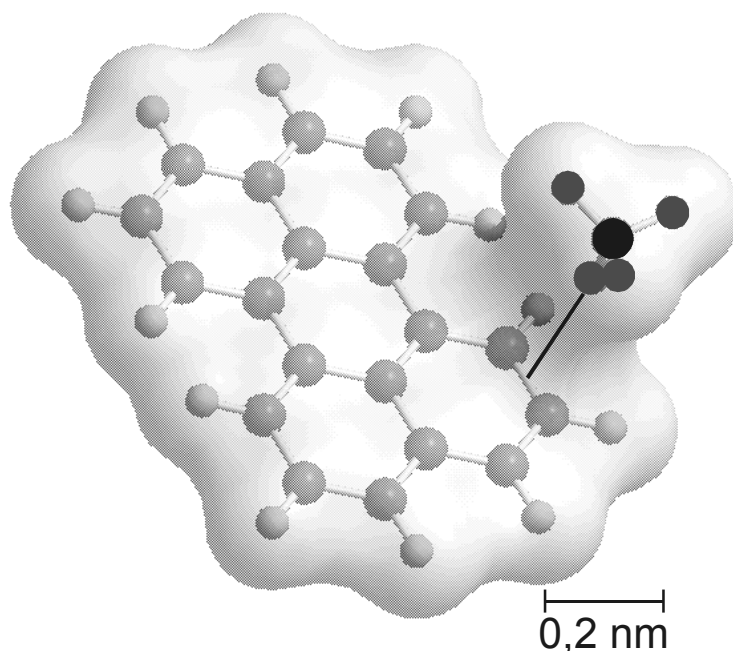
Nachdem deutlich wurde, daß der optische Übergang eines Farbstoffmoleküls äußerst sensitiv auf die Anzahl und Lage der Kontaktstellen reagiert, ist es naheliegend, daß auch der intermolekulare E-Feldeffekt dieses Moleküls je nach Festkörpermatrix stark unterschiedlich ist.

In unserer Arbeitsgruppe wurde nun der E-Feldeffekt des Farbstoffs Perylen in verschiedenen polaren und unpolaren Matrixsystemen untersucht [Ka90][Ba91][Att92]. So fand Bauer bei den unpolaren Matrixsystemen  $\bar{\beta}_b$ -Werte, die ein Maß für die mittlere Frequenzverschiebung des optischen Übergangs aufgrund eines äußeren Felds sind, von  $12\text{ MHz/(kV/cm)}$  (amorphes n-Heptan) bis  $60\text{ MHz/(kV/cm)}$  ( $\text{CCl}_4$ ). Diese  $\bar{\beta}_b$ -Werte, waren mit der Lochbrenneffizienz (siehe 2.2.2), die von den lokalen Bindungsverhältnissen in der betreffenden Matrix abhängt, korreliert [Ba91]. Es zeigte sich, daß eine niedrige relative Brenneffizienz mit einem kleinen E-Feldeffekt und eine hohe relative Brenneffizienz (d. h. das spektrale Loch kann mit geringer Leistungsdichte gebrannt werden) mit einem großen E-Feldeffekt verbunden ist. Es ergab sich eine Proportionalität zwischen dem Verbreiterungskoeffizienten  $\bar{\beta}_b$  und dem negativen Logarithmus der relativen Brenneffizienz. Die relative Brenneffizienz  $\eta^*$  variierte um drei Größenordnungen und lag zwischen 1,1 ( $\text{CCl}_4$ ) und  $1,1 \cdot 10^{-3}$  (amorphes n-Heptan). Die  $\bar{\beta}_b$ -Werte in den polaren Matrizen PVB, Polystyrol und Metaborsäure liegen deutlich außerhalb dieser Korrelation, d. h. die  $\bar{\beta}_b$ -Werte liegen höher als die einer von der relativen Brenneffizienz vergleichbaren unpolaren Matrix.

Die Untersuchung des E-Feldeffekts von Perylen in der Shpol'skii-Matrix n-Heptan, die von Bauer und Attenberger durchgeführt wurden [Ba91][Att92], ergaben ebenfalls eine Korrelation zwischen dem E-Feldeffekt von spektralen Löchern in den unterschiedlichen Einbaulagen und in den durch das Lochbrennen in der ursprünglichen Einbaulage entstehenden Photoproduktlinien von Perylen mit der Lochbrenneffizienz der betreffenden Einbaulage bzw. Photoproduktlinie. Dabei variierte sowohl die relative Brenneffizienz als auch der Verschiebungskoeffizient  $\bar{\beta}_s$ , der in kristallinen Systemen ein Maß für die Frequenzverschiebung des spektralen Lochs aufgrund eines äußeren elektrischen Felds ist (2.4.3), um bis zu einen Faktor

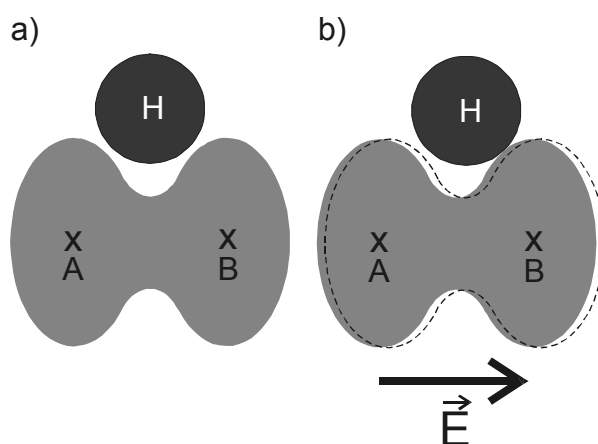
6. Der geringste E-Feldeffekt wurde an den ursprünglichen Einbaulagen mit niedrigster Brenneffizienz gemessen, der höchste an einer der Photoproduktlinien mit höchster Brenneffizienz.

Zur qualitativen Erklärung dieser Ergebnisse wurde von Bauer das sog. Kontaktstellen-Modell entwickelt [Ba91]. In diesem Modell werden die Kontaktstellen des  $\pi$ -Elektronensystems des Farbstoffs mit der n-Heptanmatrix betrachtet, die aufgrund der in diesem System dominierenden kurzreichweitigen vdW-Wechselwirkung ( $\propto R^{-6}$ ) den Hauptbeitrag zur Matrixverschiebung des optischen Übergangs und zur Bindung des Perylenmoleküls im n-Heptankristall liefern. Aus Kristallstrukturuntersuchungen an n-Heptan-Einkristallen und aus geometrischen Überlegungen geht hervor, daß ein Perylenmolekül drei n-Heptanmoleküle der Matrix ersetzt [Att92], wobei die H-Atome der umgebenden n-Heptanmoleküle in das Zentrum der benzolartigen Ringe von Perylen hineinragen. Diese Kontakte werden im Modell als zentrale Kontaktstellen bezeichnet (vgl. Bild 2.17). Da die energetisch günstigste Lage diejenige ist, bei der die H-Atome des Alkans in etwa ins Zentrum der benzolartigen Ringe zeigen, was aus Untersuchungen an vdW-Komplexen von Perylen mit n-Alkanen hervor geht, sollten deshalb bei den ursprünglichen Einbaulagen die zentralen Kontaktstellen den Hauptbeitrag zur Bindung zwischen Perylenmolekül und Matrix liefern.



**Bild 2.18:** Schematische Darstellung zur Demonstration einer randständigen Kontaktstelle für das Beispiel Perylen/Methan. Das H-Atom des Methans befindet sich über dem Zentrum einer Bindung. Die grauen Wolken entsprechen den vdW-Oberflächen. Molekülabstand nach [THU00a].

Die geringe Brenneffizienz in der ursprünglichen Einbaulage läßt auch auf eine stärkere Bindung schließen. Da die Struktur von Perylen und der Käfigwände aber nicht exakt übereinstimmen, bleibt ein freies Volumen, so daß kleine Bewegungen (Rotationen oder Translationen) des Perylenmoleküls relativ zum Gitter möglich sind. Dadurch können auch sog. randständige Kontaktstellen auftreten, d.h. das H-Atom liegt deutlich außerhalb des Zentrums des Rings oder im Extremfall vollständig außerhalb des Rings. Zur Verdeutlichung ist eine solche Kontaktstelle für ein Perylenmolekül im Kontakt mit einem Methanmolekül in Bild 2.18 dargestellt. Ein äußeres elektrisches Feld bewirkt eine Verschiebung der Elektronenwolke des H-Atoms der Kontaktstelle und des  $\pi$ -Elektronensystems von Perylen um unterschiedliche Strecken, wodurch sich bei einer zentralen Kontaktstelle (vgl. Bild 2.19) der Abstand der Elektronenwolke des H-Atoms zum benzolartigen Ring auf einer Seite vergrößert und auf der anderen Seite verkleinert. Dadurch ergeben sich gegenläufig Beiträge die insgesamt zu einem kleinen Feldeffekt führen. Bei randständigen Kontaktstellen ist diese Symmetrie nicht vorhanden, d.h. solche Kontaktstellen können größere Beiträge liefern.



**Bild 2.19:** Vereinfachte schematische Darstellung der E-Feldinduzierten Verschiebungen an einer zentralen Kontaktstelle, bei der ein H-Atom in das Zentrum eines benzolartigen Rings von Perylen ragt. a): Schnitt durch die Elektronenwolken entlang der Linie AB in Bild 2.17 senkrecht zur Molekülebene ohne Feld; b): mit Feld (nach [Ba91]).

Diese randständigen Kontaktstellen werden als Ursache für den großen E-Feldeffekt der Photoproduktlinien angesehen (bis zu 60 MHz·cm/kV), die mit einer hohen relativen Brenneffizienz korreliert sind und damit eine geringere Bindungsenergie an diesen Kontaktstellen zwischen Farbstoffmolekül und Matrix besitzen. Den gesamten E-Feldeffekt erhält man in diesem Modell als Summe der Einzelbeiträge einer jeden Kontaktstelle, wobei der Einzelbeitrag sowohl positiv als auch negativ sein kann, d. h.

sie können sich auch aufheben. Für einen großen E-Feldeffekt muß also eine hohe Asymmetrie in den Kontaktstellen vorliegen.

Mit diesem Modell läßt sich auch der E-Feldeffekt von Perylen in den amorphen, unpolaren Matrizen verstehen, bei denen auch die vdW-Wechselwirkung für den linearen E-Feldeffekt verantwortlich ist und die Asymmetrie der Kontaktstellen automatisch durch den amorphen Charakter der Matrizen gegeben ist. Der erhöhte E-Feldeffekt der polaren Matrizen ist auf die zusätzliche Coulomb-Wechselwirkung mit den stark polaren OH-Gruppen zurückzuführen (vgl. 4.4.2).

Daß die Symmetrie des Farbstoff/Matrix-Systems bzw. die symmetrische Lage der Kontaktstellen einen wesentlichen Einfluß auf die Stärke des E-Feldeffekts haben, wird durch die Untersuchungen der E-Feldinduzierten Frequenzverschiebungen einzelner Farbstoffmoleküle mittels Single-Molecule-Spektroskopie untermauert, die von Orrit et al. [OBZP92][BTLW99][BOBW00] und Wild et al. [WGPR92][PRW96] durchgeführt wurden. Im Fall der ebenfalls unpolaren, zentrosymmetrischen Farbstoffe Terrylen bzw. Pentacen in p-Terphenyl-Einkristallen wurde an Molekülen in der  $X_1$ -Einbaulage (Terrylen) [KMBB99][BOBW00] bzw. in der  $O_1$ -Einbaulage (Pentacen) [WGPR92] ein E-Feldeffekt gefunden, der wie bei einem freiem Molekül quadratisch von der Feldstärke abhing. Dieser Sachverhalt wird in diesen Arbeiten mit der Inversionssymmetrie des Supramoleküls bestehend aus Farbstoff und Umgebung erklärt, was in unserem Modell einer symmetrischen Lage der Kontaktstellen entspricht.

Interessanter Weise findet man im System Terrylen in p-Terphenyl eine Einbaulage von Terrylen, die als Photoprodukt aus der ursprünglichen  $X_1$ -Einbaulage mit quadratischen Feldeffekt entsteht, die einen so starken linearen Effekt aufweist (Mittelwert von  $\beta$  ca. 60 MHz/(kV/cm)), daß ein quadratischer Anteil nicht mehr meßbar ist [KMBB99]. Als Erklärung wird eine jetzt asymmetrische Umgebung des Moleküls angenommen, was im Modell von Bauer einer unsymmetrischen Lage von randständigen Kontaktstellen entspricht. Mit dieser Asymmetrie läßt sich auch der lineare E-Feldeffekt der an einzelnen Perylenmolekülen in der Shpol'skii-Matrix n-Nonan ( $\beta$ -Werte zwischen 0 und 146 MHz/(kV/cm)) [PRW96] bzw. an Terrylenmolekülen in der amorphen Matrix Polyethylen ( $\beta$ -Werte in der Größenordnung 200 MHz/(kV/cm)) [OBZP92] gemessen wurde, erklären.

## **2.6. Bisherige Verfahren zur Messung von elektrischen Feld- und Potentialverteilungen**

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Messung der elektrischen Feldverteilung auf metallisierten Keramikträgerplatten mit der Methode des stabilen spektralen Lochbrennens. Andere Verfahren zur Messung von elektrischen Feld- oder



Potentialverteilungen sind aus der Halbleiterindustrie bekannt und werden dort teilweise zur Untersuchung der Feldverteilung auf mikroelektronischen Bauteilen eingesetzt [BHSP94]. Aus der Bio-Physik ist eine Fluoreszenzmethode bekannt, mit der es möglich ist, die Potentialverteilung in Zellen zu bestimmen, was insbesondere bei der Verbindung von Nervenzellen mit der Siliziumtechnologie eine Rolle spielt [FM93]. Diese Verfahren sollen kurz vorgestellt und insbesondere deren Einschränkungen diskutiert werden.

a) Messung elektrischer Felder:

Zur Messung elektrischer Felder auf Elektronikbauelementen werden elektrooptische Verfahren eingesetzt, die auf dem linearen Pockels- oder dem quadratischen Kerr-Effekt beruhen [BS92][BHSP94][Me96]. In den Pockels- oder Kerr-Medien wird durch ein elektrisches Feld eine Doppelbrechung induziert, die mit polarisiertem Licht detektiert werden kann. Beiden Effekten ist gemeinsam, daß nur hohe elektrische Felder ( $> 1 \text{ kV/cm}$ ) zu beobachtbaren Meßwerten führen. Da der Pockels-Effekt nur in Festkörpern auftritt, wird zur flächenhaften Vermessung elektrischer Felder ein Pockelskristall verwendet, mit dem die Oberfläche des Bauteils abgerastert wird. Im Pockelskristall (z. B.  $\text{LiTaO}_3$ ), der auf der Oberfläche des Bauteils aufsitzt, wird ein polarisierter Laser auf die berührende Kristallfläche fokussiert. Die Polarisation des von der Bauteiloberfläche oder von der Verspiegelung des Kristalls reflektierten Lasers wird in Abhängigkeit des auf dem Bauteil herrschenden E-Felds gedreht. Durch Abrasterung des Bauteils erhält man die räumliche Feldverteilung (Auflösungsvermögen ca.  $15 \text{ }\mu\text{m}$ , [BHSP94]), wobei sogar auch eine Bestimmung der Feldrichtung möglich ist [KHH99]. Problematisch ist jedoch, daß bei der Positionierung des Pockelskristall ein Luftspalt zwischen Bauteil und Kristall auftreten kann [BHSP94], was das Meßergebnis insbesondere bei komplizierter Probengeometrie stark verfälscht.

Bei einem anderen elektrooptischen Verfahren wird Kerr-Flüssigkeit (z.B. Nitrobenzol) auf das Bauteil aufgebracht, wodurch allerdings die Feldverteilung geändert wird [TzM96].

Zur Feldmessung können außerdem elektrostatische Sonden eingesetzt werden, die durch das elektrische Feld erzeugte Influenzladung mit hochempfindlichen Elektrometer-Verstärkern messen. Die Ortsauflösung liegt bei  $50 \text{ }\mu\text{m}$  [HSZ88]. Problematisch ist jedoch der Einsatz eines Leiters bei Hochspannungsanwendungen.

b) Messung von Potentialverteilungen:

Im Zusammenhang mit obigen Verfahren stehen Methoden zur Bestimmung von Potentialverteilungen, da aus der Potentialverteilung durch numerische Berechnung indirekt Information über die Feldverteilung gewonnen werden kann.

Für die Analyse von Potentialverteilungen auf Halbleiterbauelementen wird das sog. electron beam testing verwendet [Mil96][MKL96][GW91]. Dabei werden mit einem rasternden Elektronenstrahl Sekundärelektronen aus der untersuchten Probe ausgelöst und das Energiespektrum der Sekundärelektronen, das u.a. von der Potentialverteilung auf der Probe abhängt, vermessen. Zusätzlich hängt das Energiespektrum vom Material, von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe und von Strahlparametern ab, was bei einer quantitativen Analyse berücksichtigt werden muß [GW91].

In der Biophysik wird zur Bestimmung von elektrischen Potentialen in biologischen Membranen die Spannungsabhängigkeit der Absorption und Emission bestimmter Farbstoffe (sog. voltage sensitive dyes) eingesetzt. Bei diesen speziellen Farbstoffmolekülen führt der optische Übergang zu einem intramolekularen Ladungstransfer (eng. charge transfer) [EF91]. Die Fluoreszenzquantenausbeute, die Intensität und spektrale Lage der Absorption und Emission hängen dadurch bei diesen Farbstoffen stark von der Polarität der Umgebung ab [EF91]. Die physikalische Ursache für die spannungsinduzierten spektralen Veränderungen der in der Membran eingelagerten Farbstoffe wird als Zusammenwirken von mehreren Effekten angesehen, ist aber noch nicht vollständig geklärt [FM93][FS94][FL91]. Als Hauptvoraussetzung wird angesehen, daß die Farbstoffmoleküle orientiert in die Membran eingebaut sind. Das elektrische Feld in der Membran kann zum einen mit der Ladungsverschiebung beim optischen Übergang wechselwirken, zum anderen die Umgebung des Farbstoffs verändern oder das Farbstoffmolekül umorientieren [FS94]. Die Einzelbeiträge sind je nach untersuchten Farbstoff unterschiedlich. Bei optimaler Wahl von Absorptions- und Detektionswellenlänge erhält man bei einer Spannung von 100 mV Fluoreszenzänderungen in der Größenordnung von 10% [FM93][FS94].

Diese alternativen Methoden sind aus verschiedenen Gründen auf unsere Probe nicht anwendbar bzw. liefern keine zusätzliche Information. Die E-Feldmessung mit Hilfe des Pockels-Effekts, die eine genaue Positionierung des Pockelskristalls erfordert, kann aufgrund der komplizierten geometrischen Struktur unserer Bauteile (z. B. an den in 4.1 beschriebenen Lunkern und Dimples), nicht durchgeführt werden. Das Verfahren über den Kerr-Effekt, bei dem die Polarisationsdrehung eines Laser gemessen wird, scheitert an den komplizierten Lichtreflexionen und Lichtstreuung insbesondere am Übergang zwischen Metall und Keramik.

Die Verfahren zur Messung von Potentialverteilungen sind dagegen nur für halbleitende Bauelemente von Interesse, da bei diesen die leitfähigen Bereiche, im Gegensatz zu den hier untersuchten metallisierten Bauteilen, nicht automatisch Äquipotentialflächen darstellen.

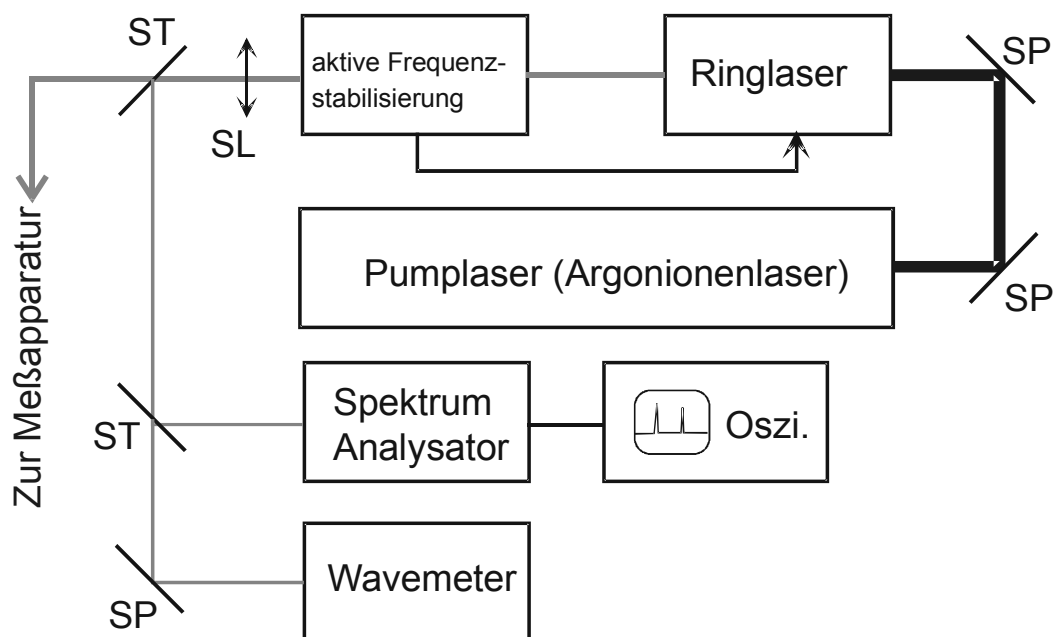
### 3. Versuchsaufbau und Probensysteme

Für Untersuchungen an stabilen spektralen Löchern ist eine sehr schmalbandige und zudem noch durchstimmbare Lichtquelle notwendig, da nur bei sehr schmalen spektralen Löchern der Einfluß von elektrischen Feldern gut aufgelöst werden kann. Die benötigten Feldstärken unter diesen Bedingungen sind relativ gering (ca. 1kV/cm), so daß sich die experimentellen Anforderungen an die Isolation und die Hochspannungsnetzgeräte noch gut handhabbar sind.

In dieser Arbeit wurde ein speziell für die hochauflösende Spektroskopie entwickeltes Lasersystem verwendet. Es soll nun beschrieben werden.

#### 3.1. Der Farbstoff-Ringlaser

Für den Spektralbereich von 415 - 460 nm steht ein kontinuierlich durchstimmbarer, schmalbandiger Dauerstrich-Farbstoff-Ringlaser der Firma Spectra Physics (Modell 380D) zur Verfügung. Als aktives Medium dient eine Lösung von Stilben-3 (Fa. Radiant Dyes) in Ethylenglykol (Fa. Aldrich Chemical Comp Inc.). Die Pumpquelle ist ein Spectra Physics Argonionen-Laser Modell 2045E im UV-Betrieb. Dessen Leistung beträgt bis zu 4W. In Bild 3.1 ist der Aufbau gezeigt.



**Bild 3.1:** Aufbau des Farbstoff-Ringlasers und der Modenkontrolle [Ba91]

Die Ringform des Resonators ermöglicht höhere Ausgangsleistungen gegenüber linearen Resonatoren, weil das sogenannte räumliche Lochbrennen in der Besetzungsinversion des aktiven Mediums unterbunden wird. Eine optische Diode erlaubt nur in eine Richtung laufende Wellen im Resonator. Allerdings ist der Aufwand beim Justieren größer. Der verwendete Ringlaser ist mit einer externen Frequenzstabilisierung ausgerüstet, die mechanische Schwankungen der Resonatorlänge aufgrund von Vibrationen, Staubteilchen, Fluktuationen im Farbstoffjet usw. und die damit verbundenen Schwankungen in der Laserfrequenz kompensiert. Die zugehörigen Stellelemente im Resonator sind zwei Galvoplatten, ein Spiegel mit Piezo-Stellelement und ein Etalon mit piezoelektrisch verstellbarer Dicke. Das Etalon zusammen mit einem doppelbrechenden Dreiplatten-Lyot-Filter ermöglicht den Betrieb auf einer einzelnen Resonatormode.

Für die Frequenzmessung in der Stabilisierungselektronik werden zwei Etalons mit freien Spektralbereichen von 500 MHz bzw. 10 GHz verwendet. Die Linienbreite im stabilisierten Betrieb ist kleiner als 20 MHz, wobei der Modenabstand 225 MHz beträgt. Mit Hilfe eines in der Regelelektronik integrierten Rampengenerators kann die Laserfrequenz im stabilisierten Betrieb über einen Bereich von 30 GHz kontinuierlich durchgestimmt werden.

Die Justage muß sehr sorgfältig durchgeführt werden, um modensprungfreies Durchstimmen des Farbstofflasers zu gewährleisten. Ist dies nicht der Fall, kommt es auch während des stabilisierten Betriebs immer wieder zu Modensprüngen, da der Regelbereich der Stabilisierung überschritten wird. Plötzliche Frequenzsprünge stören aber den Meßvorgang erheblich. Deshalb wird die Wellenlänge mit zwei unabhängigen Systemen gleichzeitig überwacht. Zur absoluten Überwachung der Wellenlänge kommt ein Wavemeter (Burleigh WA 20 VIS) mit einer Auflösung von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  zum Einsatz. Es kann durch interferometrischen Vergleich mit einem internen Helium-Neon-Laser die genaue Wellenlänge des Farbstofflasers bestimmen. Das zweite System zur Wellenlängenkontrolle ist ein Spektrum-Analysator der Firma Tec Optics (Modell SA 7.5). Dieser besteht aus einem Fabry-Perot-Interferometer hoher Finesse, dessen Plattenabstand mit Hilfe eines Piezostellelements periodisch variiert wird. Die Transmission der Laserstrahlung durch das Etalon wird mit einer Photodiode auf einem Oszillographen in Abhängigkeit von der Spannung am Piezoelement beobachtet. Aus der Lage der Transmissionsmaxima kann die Laserfrequenz in einem Fenster von der Größe des freien Spektralbereichs von 7,5 GHz auf etwa 50 MHz genau bestimmt werden. Insbesondere Modensprünge des Ringlasers sind so gut beobachtbar. Die Sammellinse SL1 ( $f = 1000 \text{ mm}$ ) hinter dem Laser soll die durch die Strahldivergenz

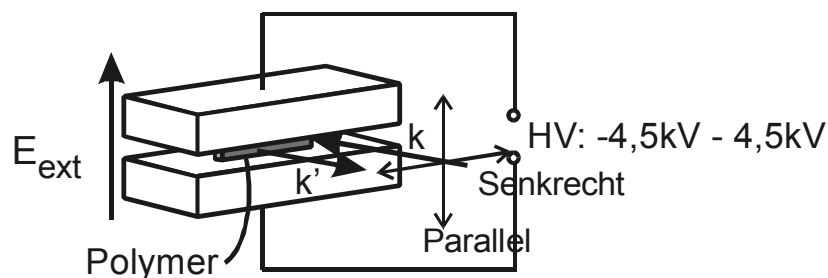


besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Voraussetzung ist dabei weitgehend gleichartiges Antwortverhalten von Photodiode und Photomultiplier.

Nachdem der Strahl einen weiteren Umlenkspiegel (SP) passiert hat, wird er mit geeigneten Neutralglasfiltern (NG) auf die gewünschte Leistung abgeschwächt. Anschließend wird er mit einer Zylinderlinse (ZL,  $f = 150 \text{ mm}$ ) in horizontaler Richtung auf die Probe fokussiert. Die Höhe der beleuchteten Fläche beträgt etwa 3mm, die Breite liegt zwischen 0,1 mm und 0,5 mm. Damit ist eine gute Anpassung an den Eintrittsspalt des Doppelmonochromators (Fa. Spex, Modell 1402,  $2 \times 0,85 \text{ m}$ ) gegeben. Die Abbildung des Fluoreszenzlichts auf den Eintrittsspalt erfolgt mit einer Sammellinse (SL,  $f = 125 \text{ mm}$ ). Bei einigen Messungen zur Polarisationsabhängigkeit hat sich vor der Probe noch ein  $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen zur Erzeugung zirkular polarisierten Lichts mit nachgeschaltetem Glan-Taylor-Polarisator (PF) befunden. Durch drehen des Polarisators kann so jeder Polarisationswinkel eingestellt werden. Zur Bestimmung der Laserleistung wird direkt nach den Neutralglasfiltern ein Leistungsmeßgerät (Fa. Ophir, Modell PD-2A) in den Strahlengang gebracht. Der Doppelmonochromator wird wegen seiner hohen Streulichtunterdrückung verwendet. Diese ist insbesondere bei schwach fluoreszierenden Substanzen nötig, da das Verhältnis des gestreuten Laserlichts zum Fluoreszenzlicht sehr groß werden kann. Als Detektor wird ein blau empfindlicher Photomultiplier mit Bialkali-Kathode (Fa. Hamamatsu, Typ R1527P) verwendet, da dieser eine sehr hohe Empfindlichkeit im blauen Spektralbereich besitzt und selbst ungekühlt eine Dunkelzählrate von nur ca. 10 counts/s hat. Das zugehörige Photonenzählsystem (PZS, Fa. Ortec Brookdeal 5C1) mit Vorverstärker ermöglicht den Nachweis einzelner Photonen. Die gemessenen Zählraten werden vom Meßplatzcomputer (Acer 486, Rechenzentrum Universität Regensburg) erfaßt und ausgewertet. Dabei werden die Zählraten mit Hilfe der Leistungsnormierung umgerechnet und an einen X-T-Schreiber (Fa. BBC Goerz Modell XY743) ausgegeben.

Die Probe selbst befindet sich vollständig in superfluidem Helium bei einer Temperatur von etwa 1,5K. Die Abkühlung unterhalb des  $\lambda$ -Punktes wird durch Abpumpen erreicht. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch mehrere Kohlewiderstände, deren Widerstand mit Hilfe mehrerer Ohmmeter (Elektronikwerkstatt, Universität Regensburg) bestimmt wird. Der Spannungszuführung an die Probe dienen BNC-Kabel verschiedener Durchmesser und Spannungsfestigkeit. Als Spannungsversorgung wird ein stabilisiertes Hochspannungsnetzgerät bis 6 kV (Fa. Heinzinger, Modell HNC 6000-5) verwendet. Dieses Netzgerät besitzt einen analogen Steuereingang, so daß auch bei Messungen von Feldlöchern die Steuerung vollständig durch den Meßplatzcomputer erfolgen kann.

Bei allen Fluoreszenzmessungen, die mit dem Monochromator durchgeführt wurden, ist der in Bild 3.3 dargestellte Probenhalter verwendet worden. Die Probe, ein Substrat aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{AlN}$ -Keramik oder Quarzglas, das mit einem farbstoffdotierten (Perylen oder 9-Aminoacridin) PVB-Film beschichtet ist, befindet sich zwischen zwei Messingblöcken, an die Spannung angelegt werden kann. Der Abstand der beiden Messingblöcke wird durch Abstandhalter aus Plexiglas auf ca. 1,5 mm eingestellt. Das beschichtete Substrat wird so eingebaut, daß die Schichtnormale senkrecht zum äußeren Feld steht. Da der Feldvektor immer in der Schicht liegt, muß bei der Berechnung des lokalen elektrischen Felds kein Entelektisierungsfaktor berücksichtigt werden. Zudem kann bei dieser Anordnung jeder beliebige Winkel zwischen Laserpolarisation und Feldvektor eingestellt werden. Die verwendeten Spannungen lagen zwischen  $-4,5 \text{ kV}$  und  $+4,5 \text{ kV}$ ; bei höheren Spannungen kam es zu Überschlügen.



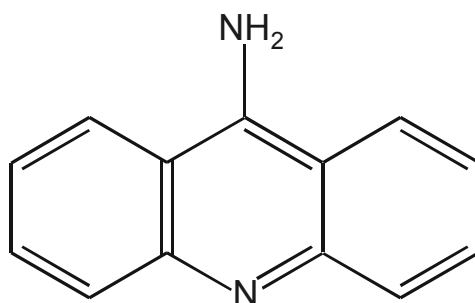
**Bild 3.3:** Schematische Darstellung des für die Fluoreszenz- bzw. Fluoreszenzanregungsmessungen verwendeten Probenhalters. Durch Drehen der Laserpolarisation kann jeder beliebige Winkel zwischen Feldvektor und Laserpolarisation eingestellt werden.  $k$ : Ausbreitungsrichtung des Lasers.  $k'$ : Ausbreitungsrichtung der Fluoreszenz.

### 3.3. Probensysteme und Präparation

Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche kam das Polymer Polyvinylbutyral (PVB) zum Einsatz, das entweder mit dem unpolaren Farbstoff Perylen oder mit dem polaren Farbstoff 9-Aminoacridin dotiert war.

#### 3.3.1. 9-Aminoacridin

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Richtungsabhängigkeit des E-Feldeffekts von stabilen spektralen Löchern wurden alle mit dem polaren Farbstoff 9-Aminoacridin durchgeführt (4.3.1 und 4.3.3). Die Struktur dieses Moleküls ist in Bild 3.4 dargestellt.

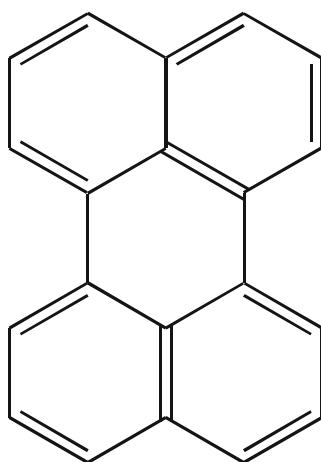


**Bild 3.4:** Strukturformel von 9-Aminoacridin

Die Summenformel lautet  $C_{13}H_{10}N_2$ . Wegen der Symmetrie  $C_{2v}$  kann das Dipolmoment des Moleküls nur parallel zur Verbindungsline vom N-Atom im mittleren Ring zu  $NH_2$ -Gruppe liegen. Das Übergangsdipolmoment  $\bar{\mu}_{eg}$  liegt ebenfalls in dieser Richtung [Sa66].

### 3.3.2. Perylen

Für die Untersuchung des Betrags der elektrischen Feldverteilung auf Leistungselektronikbauelementen wurde der unpolare Farbstoff Perylen verwendet (4.2.4). Bei Perylen (Summenformel:  $C_{20}H_{12}$ ) handelt es sich um einen aromatischen Kohlenwasserstoff. Das Molekül ist eben und inversionssymmetrisch. Es besteht aus zwei Naphtalingruppen, die durch zwei Bindungen miteinander verbunden sind.



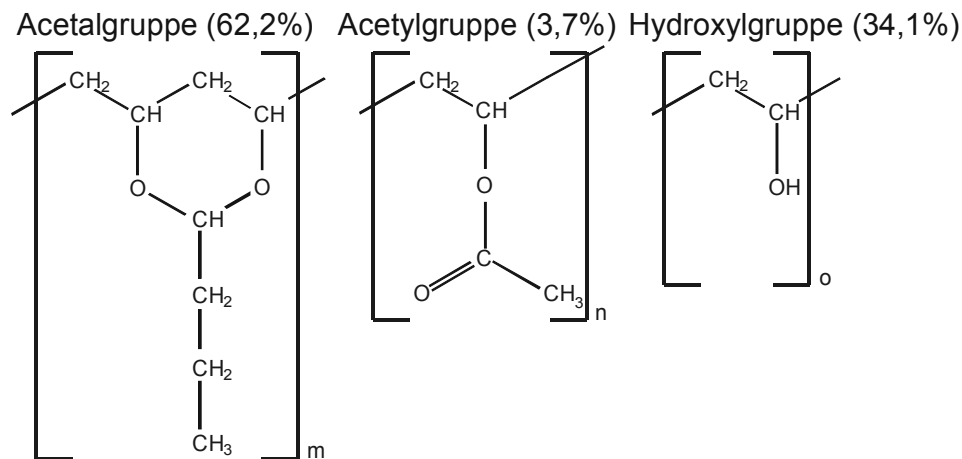
**Bild 3.5:** Strukturformel von Perylen

Wegen seiner Inversionssymmetrie (Symmetriegruppe  $D_{2h}$ ) besitzt das freie Perylenmolekül weder in seinem Singulettzustand  $S_0$  noch im ersten angeregten Zustand  $S_1$  ein Dipolmoment. Das Übergangsdipolmoment  $\bar{\mu}_{eg}$  weist in Richtung der langen Molekülachse [LRMJ78]



### 3.3.3. Polyvinylbutyral (PVB)

Das schwach polare Polymer Polyvinylbutyral (PVB, Mowital B60T, Fa. Höchst), das als Matrix für die beiden Farbstoffe verwendet wurde, ist ein Kopolymer mit Acetal-, Acetyl- und Hydroxylgruppen mit der in Bild 3.6 dargestellten chemischen Struktur und den zugehörigen relativen Häufigkeiten. Die einzelnen Gruppen sind in der Kette statistisch angeordnet.



**Bild 3.6:** Chemische Struktur der verschiedenen Monomereinheiten, aus denen PVB besteht.

PVB liegt als weißes Pulver mit der Dichte  $1,1 \text{ g/cm}^3$  vor. Durch Auflösen des Pulvers in Ethanol und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels entstehen amorphe Filme mit guter optischer Qualität. Die statistische Anordnung der Seitenketten verhindert dabei die Kristallisation. Zur Dotierung mit Perylen bzw. 9-Aminoacridin wird der jeweilige Farbstoff ebenfalls in Ethanol gelöst und mit der PVB-Ethanol-Lösung vermischt. Die Farbstoffkonzentration im getrockneten PVB-Film wird so eingestellt, daß sie die Konzentration  $10^{-3} \text{ mol/l}$  nicht überschreitet, da sonst die Gefahr der unerwünschten Bildung von Farbstoffaggregaten besteht.

Die Beschichtung der Proben (Substrate aus Quarzglas oder Keramik bzw. metallisierte Keramiksubstrate für Leistungselektronikbauelemente, vgl. 4.1) erfolgt in Tauchtechnik mit anschließender Verdampfung des Ethanols in einer gesättigten Ethanol-Atmosphäre. Die entstehende Schichtdicke hängt dabei von der Viskosität der PVB-Ethanol-Farbstofflösung und vom Substratmaterial ab. Die Schichtdicke auf den metallisierten Keramikträgerplatten sollte in der Größenordnung des zu erwartenden räumlichen Auflösungsvermögens unseres Meßverfahrens zur Bestimmung der elektrischen Feldstärke liegen (4.2.3). Als praktikabel erwies sich eine Konzentration von etwa  $0,33 \text{ g PVB/ml Ethanol}$ , wobei sich über der Keramik Schichtdicken von ca.  $20 \text{ }\mu\text{m}$  und über dem Metall von ca.  $5 \text{ }\mu\text{m}$  ergaben. Die

Schichtdicke auf den Substraten aus Quarzglas war mit der über Metallflächen vergleichbar.

### **3.3.4. Optische Eigenschaften der Keramiksubstrate**

Die Keramiksubstrate bestehen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{AlN}$ -Kristalliten der Größenordnung 4-5  $\mu\text{m}$ , die in einem Sinterprozeß verschmolzen werden, wodurch sich eine transparente Keramik ergibt, die eingestrahktes Licht teilweise streut, aber auch ähnlich wie in einer Glasfaser teilweise führt. Der Sinterprozeß führt also zu Verbindungen zwischen den Kristalliten, die einerseits für die gute Wärmeleitung der Substrate als auch für eine zusätzliche Lichtleitung sorgt. Fokussiert man z.B. einen Laser auf die Keramik, so geht der Laser auf der Rückseite teilweise durch und auf der Vorderseite bildet sich ein diffuser Halo um den Laserfokus. Diese Eigenschaft bewirkt, daß die Fluoreszenz im Sensorfilm auf den metallisierten Keramiksubstraten durch die Rückstreuung von der Keramik gestreut wird, was das erreichbare Auflösungsvermögen bei der E-Feldmessung auf diesen Bauteilen reduziert (4.2.3).

## **4. Messung von E-Feldverteilungen mittels stabilen spektralen Lochbrennens**

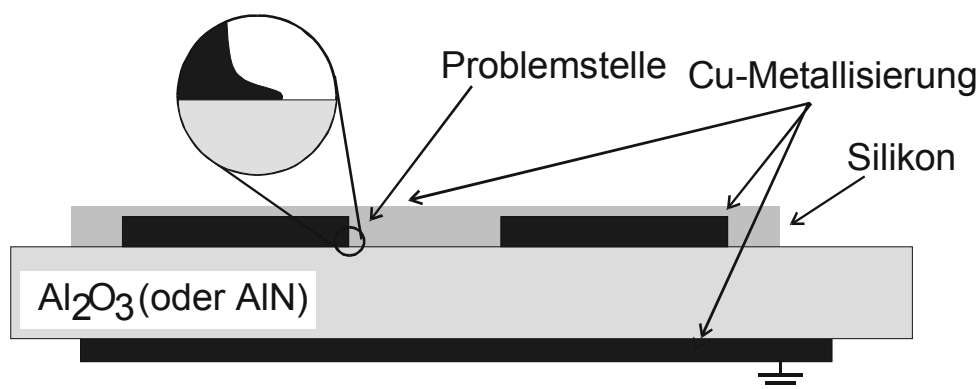
Der in Kapitel 2.5 ausführlich diskutierte E-Feldeffekt von spektralen Löchern bildet die Grundlage von verschiedenen technischen Anwendungen. In der Vergangenheit wurde der Effekt vor allem für Anwendungen in der Photonik wie optische Datenspeicherung [PGAR98], optisches Schalten oder Wellenlängendemultiplexing untersucht [Bo96]. In dieser Arbeit wird der Effekt erstmals für die optische Sensorik von elektrischen Feldern verwendet. Bei den untersuchten Bauteilen handelt es sich um metallisierte Keramikträgerplatten, die in der Leistungselektronik eingesetzt werden (4.1). Durch Verwendung des E-Feldeffekts des unpolaren Farbstoffs Perylen in PVB ist eine Messung der Verteilung des Feldstärkebetrags möglich, was konkret an Problemstellen dieser Bauteile durchgeführt wurde (4.2.4). Eine Weiterentwicklung des Verfahrens ist durch Verwendung von polaren Farbstoffmolekülen als mikroskopische Sonde möglich. Es wird demonstriert, daß unter Verwendung des E-Feldeffekts des polaren Farbstoffs 9-Aminoacridin und polarisiertem Laser auch eine Bestimmung der Richtung des Feldvektors möglich ist (4.3).

### **4.1. Problemstellung**

Bei der Entwicklung von Elektronikkomponenten sind berührungslose Verfahren zur Messung der elektrischen Feldstärke von großem Interesse. Bei den hier untersuchten Bauteilen handelt es sich um metallisierte Keramikträgerplatten der

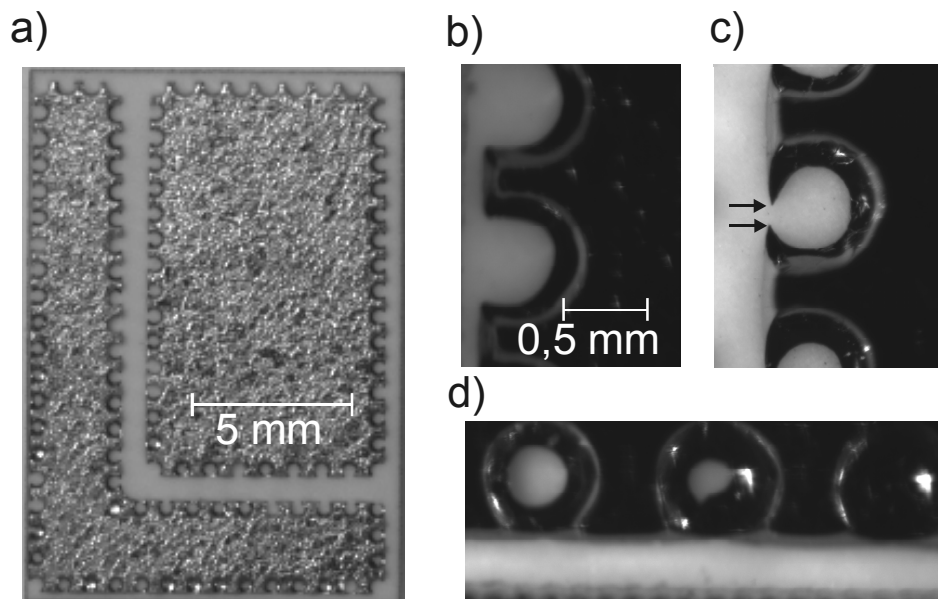
Firma curamik electronics GmbH, die z. B. von der Fa. Siemens AG in Leistungselektronikmodulen eingesetzt werden. Diese Substrate bestehen aus einem hochwärmeleitfähigen und elektrisch isolierenden Keramikmaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{AlN}$ , Dicke: 0,25 – 1,0mm), auf das nach dem sog. DCB-Verfahren (**D**irect **C**opper **B**ond) eine dünne Kupferfolie (Dicke: ca. 200 – 300  $\mu\text{m}$ ) aufgebracht wird. Nachfolgend wird in diese Folie die vom Kunden gewünschte Elektrodengeometrie geätzt. Ein wesentlicher Faktor dieser Bauteile ist ihre Kühlleistung, die die Lebensdauer der Chips bzw. des Leistungselektronikmoduls begrenzt. Aufgrund der in den letzten Jahren erfolgten Verkleinerung der Chipgröße bei gleich bleibenden Leistungsverbrauch, ist für eine gleichbleibende Lebensdauer eine Erhöhung der Kühlleistung erforderlich. Da eine Verwendung von Substratmaterial mit besserer Wärmeleitfähigkeit wie Diamant oder Berylliumoxid aus Kostengründen bzw. aus toxischen Gründen ausscheidet, ist die Verringerung der Substratdicke eine Möglichkeit. Dieser Möglichkeit sind aber vor allem aus elektrotechnischer Sicht Grenzen gesetzt. Da die an den Elektroden anliegenden Spannung gleich bleibt bzw. bei neuen Leistungselektronikmodulen erhöht werden soll, treten extrem hohe Felder am Bauteil auf (Größenordnung 10 kV/mm). Dadurch kann es zu Teilentladungen und im Extremfall zu Durchschlägen kommen, was zu einer Zerstörung des Moduls führen kann.

In bisherigen Untersuchungen wurde die Teilentladungs- bzw. Durchschlagsfestigkeit der metallisierten Keramikträgerplatte als ganzes gemessen, z. B. indem eine Spannungsrampe bis zur Durchbruchfeldstärke angelegt wurde, wobei allerdings unklar ist an welchen Orten die Teilentladung bzw. der Durchschlag stattfindet [Wu96].



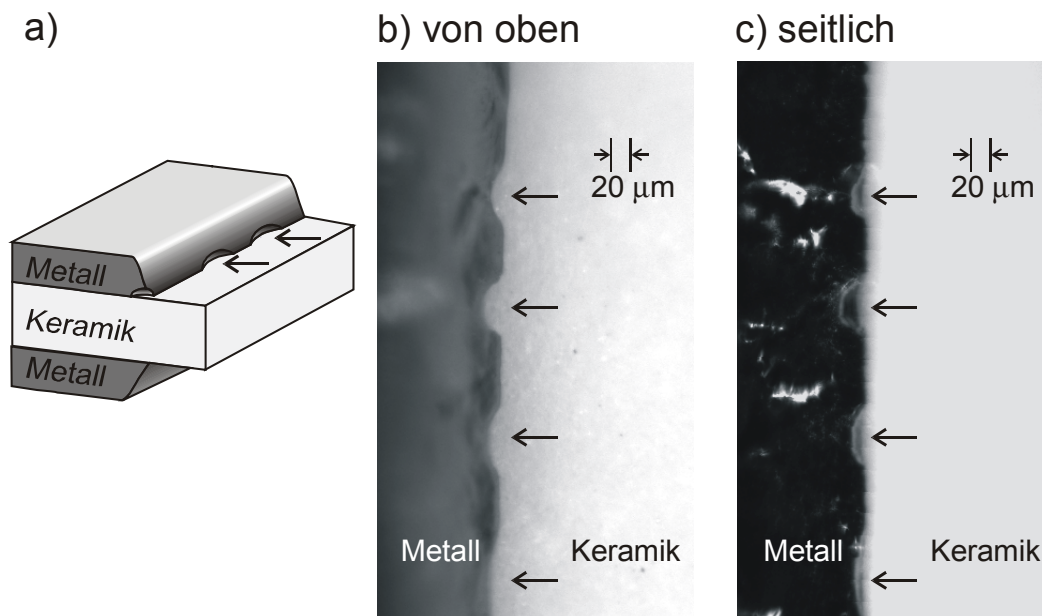
**Bild 4.1:** Querschnitt durch eine Keramikträgerplatte für Leistungselektronikbauelemente. An der Problemstelle (siehe Ausschnittsvergrößerung) können aufgrund extrem hoher elektrischer Feldstärken Teilentladungen auftreten.

Es wird lediglich vermutet, daß die höchsten elektrischen Felder am Fuß der Metallisierungskante (siehe Bild 4.1) und hier insbesondere an herstellungsbedingten Defekten auftreten. Mit Hilfe des elektrischen Feldeffekts von stabilen spektralen Löchern soll die Feldstärkeverteilung an der Metallisierungskante bestimmt werden, um die Orte höchster elektrischer Feldstärke zu lokalisieren. Ein von uns untersuchter Defekt tritt bei metallisierten Keramikträgerplatten mit besonderer Strukturierung (sog. Dimples-Design, Bild 4.2a) auf. Dimples sind Löcher mit einem Durchmesser von ca. 700  $\mu\text{m}$ , die in die 200 -300  $\mu\text{m}$  dicke Metallisierung geätzt werden, um die mechanischen Spannungen zwischen Metallisierung und Keramik, die aufgrund der Temperaturwechsel während des Betriebs des Moduls auftreten, zu minimieren. Diese von der Fa. curamik electronics GmbH entwickelte Strukturierung führt zu einer längeren Lebensdauer des Bauteils. Beim Ätzen der Elektroden läßt es sich jedoch nicht vermeiden, daß einige der Dimples angeätzt werden (Bild 4.2b, c). Es entsteht eine unerwünschte briefmarkenartige Struktur (Bild 4.2a, b), die im Extremfall zu sehr scharfen Spitzen führen kann (Pfeile in Bild 4.2c) und an denen eine hohe elektrische Feldstärke erwartet wird. Ziel war es u. a. die Feldstärke an diesen Spitzen zu bestimmen.



**Bild 4.2:** a): Bauteil mit Dimples-Design und einer briefmarkenartigen Defektstruktur an der Metallisierungskante, die beim Ätzen der Elektrode (dunkle Flächen) häufig entsteht. An den Spitzen dieser Defektstruktur werden hohe elektrische Felder vermutet. b): vergrößerte Aufnahme der Defektstruktur. c): ungünstig geätzte Elektrode, bei der sehr scharfe Spitzen entstanden (schwarze Pfeile). d): korrekt geätzte Elektrode, bei der die Dimples hinter der Metallisierungskante liegen.

Im Vergleich zeigt Bild 4.2d den erwünschten Fall, bei dem die Dimples vollständig hinter der Metallisierungskante liegen. Gleichzeitig erkennt man, daß die Dimples unterschiedlich tief geätzt wurden. Bild 4.3 zeigt andere Defekte am Fuß der Metallisierungskante, die als angeschnittene Lunker bezeichnet werden, aus zwei verschiedenen Beobachtungsrichtungen. Ein Lunker ist eine Art Blase, die beim Herstellungsprozeß an der Grenzfläche zwischen Metall und Keramik entstehen kann, und die beim Ätzen der Elektroden teilweise freigelegt werden kann. Bei der Ansicht von oben erkennt man die Metallisierungskante an der vier verschiedene Lunker liegen (schwarze Pfeile). Von den Lunkern selbst ist nur die über der Keramik liegende Metallkante sichtbar. Bei seitlicher Beobachtung wird deutlich, daß diese „Blasen“ eine unterschiedliche Höhe und Tiefe besitzen. Die von uns untersuchten Lunker besaßen alle eine Breite in der Größenordnung von ca. 50 µm.



**Bild 4.3:** Defekte an der Metallisierungskante, die als angeschnittene Lunker bezeichnet werden (schwarze Pfeile). a): schematische Querschnittszeichnung des Bauteils. b): Mikroskopaufnahme senkrecht von oben, d.h. Beobachtungsrichtung parallel zur Bauteilnormalen. c): Mikroskopaufnahme seitlich, d.h. Beobachtungsrichtung fast senkrecht zur Bauteilnormalen.

## 4.2. Messung des Betrags von elektrischen Feldern mit dem unpolaren Farbstoff Perylen

Für die Messung der räumlichen Verteilung der elektrischen Feldstärke an metallisierten Keramikplatten für Leistungselektronikbauelemente besteht Interesse

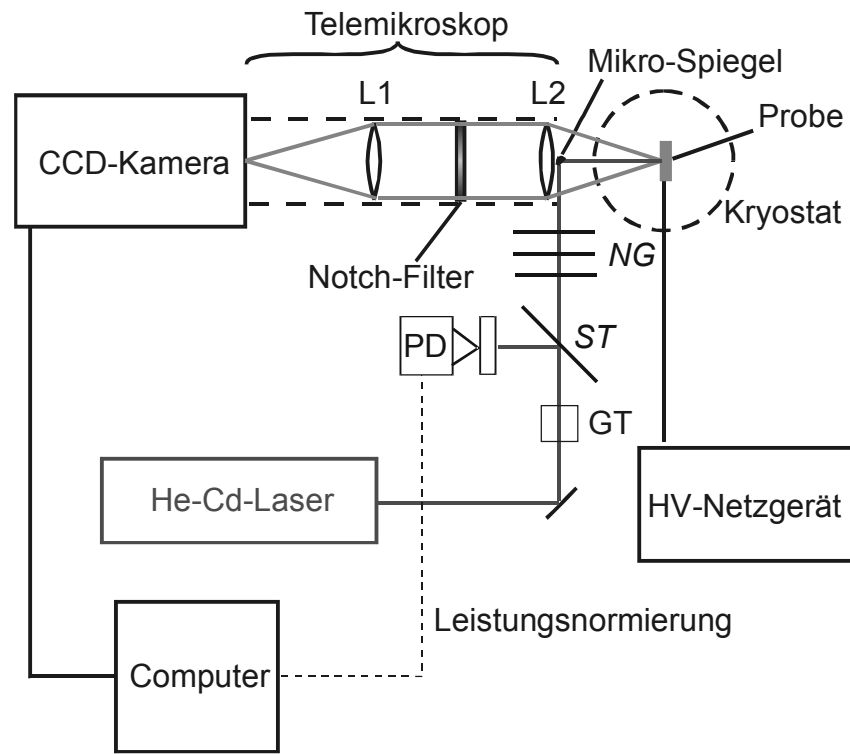
an einem berührungslosen, hochauflösenden Verfahren (siehe 4.1). Die in der Halbleiterindustrie gängigen Methoden, die auf dem Pockels-Effekt oder Kerr-Effekt beruhen (2.6), sind insbesondere für Messungen an Bauteilen mit komplizierter geometrischer Struktur wie z. B. an den vorher beschriebenen Lunkern und Dimples ungeeignet (4.1). Die Verfahren zur Messung von Potentialverteilungen (2.6) sind dagegen nur für halbleitende Bauelemente von Interesse. Da die numerische Berechnung der Feldstärkeverteilung bisher an der genauen Modellierung der komplizierten Elektrodengeometrie, wie sie z. B. an angeschnittenen Lunkern und angeätzten Dimples auftritt, scheiterte, sollte deshalb ein auf diese Bauteile anwendbares optisches Meßverfahren entwickelt werden. Grundlage für unser Verfahren ist der intermolekulare E-Feldeffekt von unpolaren Farbstoffmolekülen (vgl. 2.4.1 und 2.5.2), mit dem die Verteilung des Feldstärkebetrags bestimmt werden kann.

#### **4.2.1. Experimenteller Aufbau**

Im nachfolgenden soll der dazu neu entwickelte Meßaufbau (Bild 4.4) und die experimentelle Vorgehensweise beschrieben werden [BWB99][Wi99][BWH01][BWB02]. Für die E-Feldmessung an den in 4.1 beschriebenen Bauteilen wird das mit dem unpolaren Farbstoff Perylen dotierte Polymer Polyvinylbutyral als Sensorfilm aufgetragen (3.3.3). Die präparierte Probe wird zur Messung in einem He-Kryostaten durch Abpumpen des Heliums auf etwa 1,5 K abgekühlt, da der E-Feldeffekt von spektralen Löchern bei tiefer Temperatur am größten ist. Die Farbstofffluoreszenz wird mit einem HeCd-Laser (Modell 4050, Fa. Liconix, oder Modell 456-14, Fa. Omnichrome) angeregt und die Fluoreszenzverteilung mit einer gekühlten CCD-Kamera detektiert, die mit einem Computer (Pentium 166, 64 MB Arbeitsspeicher) ausgelesen wird. Die Wellenlänge des HeCd-Laser (441,56 nm) trifft genau in die inhomogen verbreitete Absorption des  $S_0$ - $S_1$ -Übergangs von Perylen in PVB. Die Laserleistung wird beim Lochbrennen jeweils auf etwa 2 mW eingestellt, was mit einem Powermeter gemessen wird. Auf der Probe betrug der Strahldurchmesser etwa 5 mm.

Die von der Probe kommende Fluoreszenz wird mit einem Telemikroskop (K2Long-Distance Microscope, Fa. ISCO-OPTIC) auf den CCD-Chip der Kamera abgebildet. Dieses spezielle Objektiv ist nötig, weil wegen des Kryostaten ein Mindestabstand zwischen Optik und Probe von etwa 8 cm nicht unterschritten werden kann. Trotzdem erhält man mit diesem Objektiv noch eine Vergrößerung  $V \approx 4 \dots 5$ . Zum Abblocken von Laserstreulicht befindet sich im Telemikroskop ein holographisches Notch-Filter (Fa. Kaiser). Das Notch-Filter hat eine Transmission besser als 80

Prozent im sichtbaren Wellenlängenbereich, lediglich in der Nähe der Laserwellenlänge sinkt die Transmission auf unter  $10^{-6}$ .



**Bild 4.4:** Meßaufbau zur optischen Sensorik der elektrischen Feldstärke mit der Lochbrennspektroskopie. GT: Glan-Taylor-Polarisator; PD: Photodiode; ST: Strahlteiler; NG: Neutralglasfilter [Wi99][WBB99a].

Dies ist bei diesen speziellen Proben notwendig, da die untersuchten Keramiksubstrate eine stark streuende Oberfläche besitzen, die einen hohen Prozentsatz der Laserintensität reflektiert, was zu einer erheblichen Störung der Messung führen würde. Der Ort des Einbaus des Notch-Filters ist dabei so gewählt, daß das Fluoreszenzlicht das Filter nahezu senkrecht passiert (Winkelabhängigkeit des Filters). Als Meßsignal wird das gesamte Fluoreszenzlicht detektiert. Da in diesem Fall alle NPLn mit ihren PSBn zum Signal beitragen, reduziert sich allerdings der auf ein anliegendes elektrisches Feld reagierende prozentuale Anteil gegenüber einer Messung mit dem Monochromator, bei der die Detektion auf der ersten vibronischen NPL erfolgt (siehe 2.2.3).

Als Spannungsquelle dient ein Hochspannungsnetzgerät (Fa. Heinzinger, Modell HNC 6000-5), mit dem die Proben mit Spannung versorgt werden. Die anliegende Spannung wird über einen Spannungsteiler abgegriffen und mit einem Digital-Multimeter gemessen. Über einen Strahlteiler wird ein geringer Prozentsatz des Laserlichts ausgekoppelt und auf eine Photodiode gelenkt. Das Signal der

Photodiode wird zur Messung der Laserleistung während der Bildaufnahme verwendet, wodurch die Bilder bei Leistungsschwankungen des Lasers korrigiert werden können. Die aufgenommenen Bilder mit zugehörigen Laserleistungswerten werden im Rechner erfaßt, gespeichert und numerisch ausgewertet.

Im folgenden soll näher auf die Besonderheiten der CCD-Kamera und der selbst entwickelten Meßsoftware [Wi99] beschrieben werden. Bei der verwendeten CCD-Kamera handelt es sich um eine gekühlte 12-bit-CCD-Kamera (SensiCam Long Exposure, Fa. PCO) mit einer Auflösung von  $1280 \times 1024$  Pixel (Pixelgröße:  $6,7 \times 6,7 \mu\text{m}$ ), d. h. pro Pixel und Bild erhält man Zahlenwerte zwischen 0 und 4095. Die Belichtungszeiten können zwischen 1 ms und 1000 s gewählt werden. Durch die Kühlung des CCD-Chips (etwa  $-12^\circ\text{C}$ ) sind auch lange Belichtungszeiten noch sinnvoll, da auf diese Weise Dunkelrauschen reduziert werden kann. Zur Reduzierung der Belichtungszeit bei der Aufnahme von lichtschwachen Objekten ist es möglich, mehrere Pixel elektronisch zu einem zusammenzufassen (sog. Binning). Durch Zusammenfassen von  $x \cdot y$  Pixeln kann man die Belichtungszeit also um einen Faktor  $x \cdot y$  verkürzen, allerdings ist dann auch die räumliche Auflösung entsprechend den Faktoren  $x$  und  $y$  verschlechtert. Die Kamera ist über eine Bilderfassungskarte (Framegrabber) mit einem PC verbunden, so daß die aufgenommen Bilder gespeichert und digital bearbeitet werden können. Für die Bedienung der CCD-Kamera und für die Bildauswertung wurde eine spezielle Software entwickelt, bei der einerseits alle Kamerafunktionen zur Verfügung stehen, andererseits aber auch gleich die numerische Auswertung (z.B. Normierung der erhaltenen Bilder) durchgeführt werden kann [Wi99].

#### **4.2.2. Meßprozedur**

Um die elektrische Feldverteilung auf der Probe zu messen, wird die präparierte Probe im Kryostaten auf 1,5 K abgekühlt. Das Brennen des spektralen Loches erfolgt mit etwa 2 mW Laserleistung ohne angelegte Spannung über den interessierenden Probenbereich. Der Durchmesser des Laserbündels beträgt ca. 5mm, so daß die Probe im Bildbereich, der auf den CCD-Chip abgebildet wird, näherungsweise homogen ausgeleuchtet wird. Nach 30 Minuten Brennzeit, die wegen der besseren Homogenität der räumlichen Verteilung der Lochtiefe bewußt so lange gewählt wird, wird die Ausgangslaserleistung mit einem Neutralglasfilter um einen Faktor  $10^4$  abgeschwächt, um ein weiteres Ausbrennen bei der Bildaufnahme weitgehend zu verhindern. Ein zusätzliches Ausbrennen der Probe zwischen den Aufnahmen der einzelnen Bilder wird durch einen ferngesteuerten Shutter, der den Laser auf Knopfdruck freigibt oder abblockt, minimiert. Dann werden zwei Bilder aufgenommen: eines ohne und eines mit anliegender Spannung. Aufgrund des E-



Feldeffekts von Perylen in PVB (siehe Bild 2.10) erhält man im zweiten Bild in Abhängigkeit von der Feldverteilung einen E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs. Aus dem pixelweisen Vergleich der Bilder bekommt man bereinigt von Beleuchtungsinhomogenitäten oder Schwankungen der Farbstoffkonzentration den orts aufgelösten, relativen Fluoreszenzzuwachs  $\Delta I_{\text{rel}}$ , der im wesentlichen der Feldverteilung entspricht. Für jedes Pixel wird also  $\Delta I_{\text{rel}}$  nach folgender Formel berechnet:

$$\Delta I_{\text{rel}} = \frac{I(\vec{E}_{\text{lok}}) - I(\vec{E}_{\text{lok}} = 0)}{I(\vec{E}_{\text{lok}} = 0)} \quad (4.1)$$

Um quantitative Aussagen über die auftretende Feldstärke treffen zu können, muß die Abhängigkeit von  $\Delta I_{\text{rel}}$  vom lokalen elektrischen Felds ( $E_{\text{lok}}$ ) bestimmt werden. Für diese Eichung wurde eine spezielle Probe hergestellt, die aus einem rechteckigen, mit dem Sensorfilm beschichteten Streifen Aluminium-Nitrid bestand, der sich in einem Plattenkondensator befand. Die Schichtnormale steht dabei senkrecht zum homogenen, externen elektrischen Feld  $\vec{E}_{\text{ext}}$  (Bild 4.5, Inset). Aus dem bekannten Plattenabstand  $d$  und der anliegenden Spannung  $U$  kann so das lokale elektrische Feld berechnet werden [Bö73]:

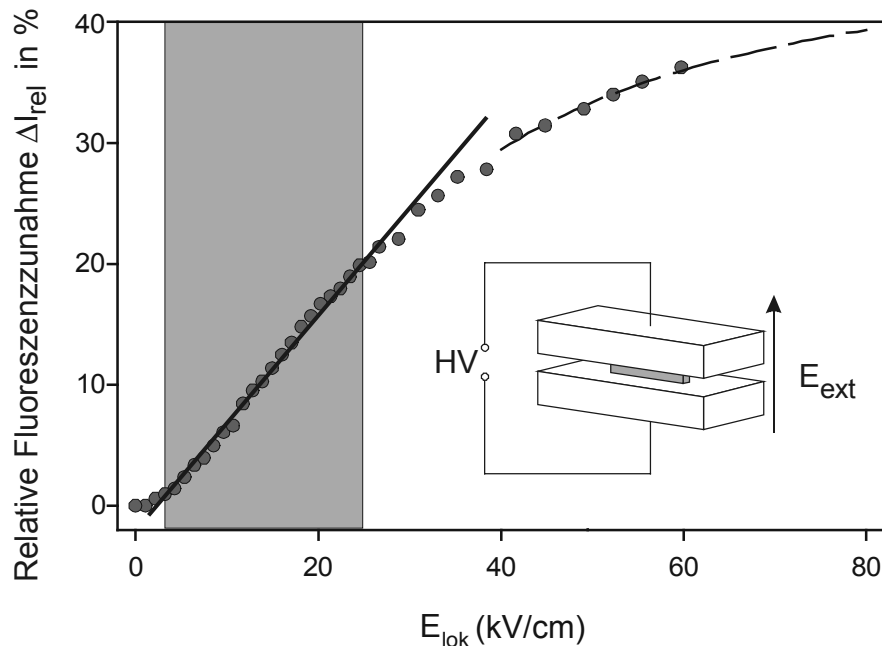
$$E_{\text{lok}} = f \cdot E_{\text{ext}} = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \cdot \frac{U}{d} \quad (4.2)$$

$f$ : Lorentzfaktor,  $\epsilon_r$ : relative Dielektrizitätskonstante von PVB

Das Lochbrennen wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Anschließend wurde mit abgeschwächten Laser für verschiedene Spannungen (also elektrische Feldstärken) die Fluoreszenzintensität als Bild aufgenommen. Die einzelnen Bilder wurden am Rechner dahingehend bearbeitet, als die Fluoreszenzintensitäten  $I(E_{\text{lok}})$  über einen größeren Bildbereich (ca.  $1,5 \times 2,0$  mm auf der Objektseite) gemittelt wurden.

Für eine weitere Auswertung wird  $\Delta I_{\text{rel}}$  für jedes Bild aus den gemittelten  $I(E_{\text{lok}})$ -Werten nach obiger Formel berechnet. Als Ergebnis erhält man eine von der absoluten Fluoreszenzintensität unabhängige Eichkurve (Bild 4.5), aus der man für inhomogene Feldverteilungen bei bekannter Fluoreszenzänderung die lokale elektrische Feldstärke ablesen kann. Man erkennt, daß der optimale Meßbereich zwischen 3 und 50 kV/cm liegt. Außerhalb dieses Bereichs muß ein größerer Fehler in Kauf genommen werden, da wegen der geringer werdenden Steigung der Kurve die Bestimmung der elektrischen Feldstärke ungenau wird (oberhalb 50 kV/cm) bzw. gar keine oder nur sehr wenig Fluoreszenzzunahme vorhanden ist (unterhalb 5 kV/cm). Bis ca. 25 kV/cm kann der Kurvenverlauf durch eine Gerade angenähert werden. Will man inhomogene E-Feldverteilungen ausmessen, deren

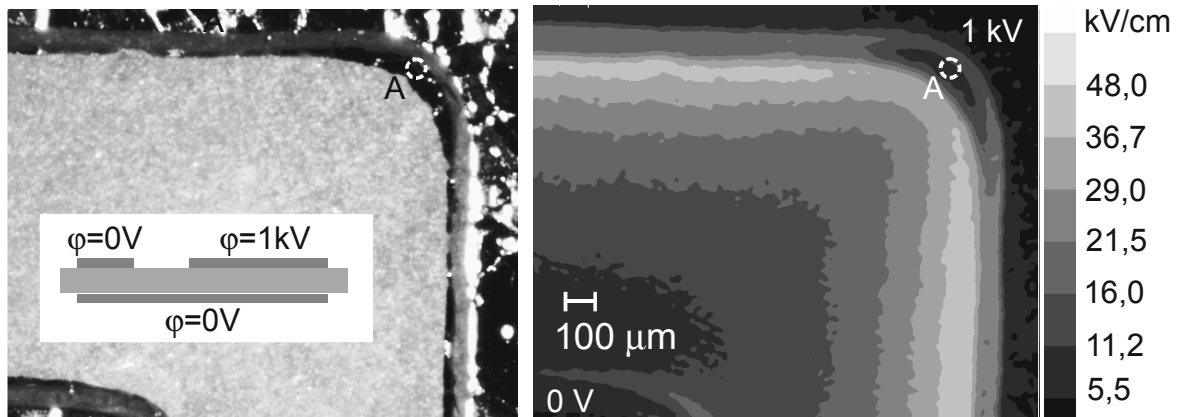
Dynamikbereich größer als etwa 10 ist, muß man die Prozedur für verschiedene Probenspannungen wiederholen.



**Bild 4.5:** Eichkurve für die quantitative Bestimmung der lokalen elektrischen Feldstärke, gemessen an einem mit Perylen dotierten PVB-Film. Die mit einem HeCd-Laser angeregte Fluoreszenz nimmt mit steigendem elektrischen Feld zu (Auffüllen des spektralen Lochs). Im Bereich zwischen ca. 3 kV/cm und 25 kV/cm (grau hinterlegt) verläuft die Zunahme in etwa linear und reagiert am empfindlichsten auf eine Feldänderung. Inset: Schematische Darstellung des Plattenkondensators, in dessen homogenen elektrischen Feld sich die zur Eichung verwendete Schicht befindet [Wi99][WBB99a].

Zur Demonstration des Verfahrens wurde eine Probe verwendet, die auf der Vorderseite zwei Metallisierungen aufweist und auf der Rückseite vollständig metallisiert ist (Bild 4.6, Inset). Diese drei Elektroden wurden nach den Vorgaben von Siemens kontaktiert (Rückseite und konvexe Elektrode 0 V, konkave Elektrode 1 kV). Nach obiger Prozedur erhält man die ortsabhängige Verteilung der Fluoreszenzzunahme, die sich unter Verwendung der Eichkurve in Bild 4.5 direkt in eine Verteilung der elektrischen Feldstärke umwandeln läßt. Das Graustufenbild (Bild 4.6, rechts) gibt diese Verteilung mit einer Ortsauflösung von etwa 50 µm wieder. Die höchste Feldstärke tritt in der Nähe des Fußes der Metallisierungskante der auf Hochspannung liegenden konkaven Elektrode auf (36,7 bis 48 kV/cm). Im Bereich A („Böschung“ der Metallisierung) ist diese Feldstärke deutlich reduziert, da dort die

Elektrode eine konkave Krümmung aufweist und außerdem einen größeren Abstand zur Elektrode links unten besitzt.



**Bild 4.6:** Demonstration der E-Feldmessung mittels Lochbrennspektroskopie [Wi99] [WBB99a]. links: Weißlichtaufnahme einer, mit einem PVB-Film (mit Perylen- Dotierung) beschichteten, metallisierten AlN-Keramikträgerplatte; dunkle Randzonen: Leiterbahnen; rechts (gleiches Bauteil): Inhomogene Feldverteilung im Graben zwischen den beiden Elektroden. Inset: An der Probe anliegende Spannung; konvexe Elektrode und Rückseite liegen auf 0V; konkave Elektrode liegt auf 1kV.

#### 4.2.3. Auflösungsvermögen

Im nachfolgenden soll das räumliche Auflösungsvermögen des Verfahrens, das durch mehrere Faktoren bestimmt wird, diskutiert werden. Dazu gehören Eigenschaften der Apparatur wie z. B. Vergrößerung, numerische Apertur der Optik oder Pixelgröße des CCD-Chips der Kamera. Aber auch die besondere optische Beschaffenheit der Proben (siehe 3.3.4).

Zunächst soll das mit dem hier verwendeten optischen System (Telemikroskop und CCD-Kamera) erreichbare räumliche Auflösungsvermögen diskutiert werden. Für die beugungsbedingte Auflösungsgrenze  $x_{\min;\text{beu}}$  des Telemikroskops gilt nach [Po67]:

$$x_{\min;\text{beu}} = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{N} \quad (4.3)$$

wobei  $N=\sin\alpha$  die numerische Apertur des Telemikroskops ist, wenn  $\alpha$  der Winkel des Randstrahls ist, der die Optik gerade noch passiert. Gleichung 4.3 gibt die Auflösungsgrenze  $x_{\min;\text{beu}}$  auf der Objektseite an. Am CCD-Chip ist die Auflösungsgrenze  $x_{\min;\text{CCD}}$  gerade:

$$x_{\min;\text{CCD}} = x_{\min;\text{beu}} \cdot V \quad (4.4)$$

wenn  $V$  die Vergrößerung des Telemikroskops ist. Um die beugungsbedingte Auflösungsgrenze auf der Bildseite mit einer CCD-Kamera erreichen zu können, d.h. zwei Bildpunkte im Abstand  $x_{\min;\text{CCD}}$  trennen zu können, muß mindestens ein CCD-Pixel dazwischen liegen (Nyquist-Kriterium [Ab97]). Die Pixelgröße  $x_{\text{Pixel}}$  muß also mindestens halb so klein als  $x_{\min;\text{CCD}}$  sein:

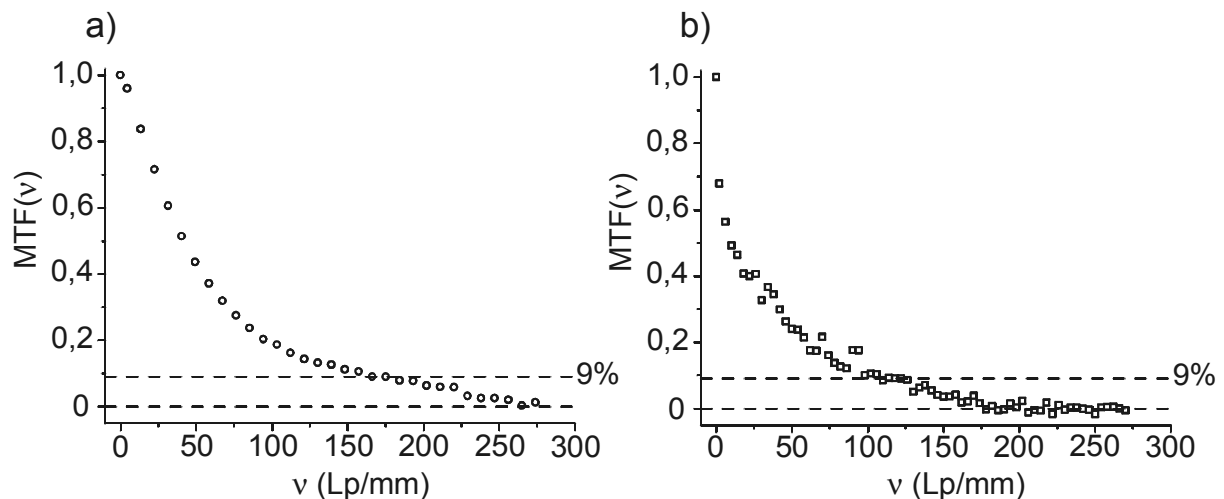
$$x_{\text{Pixel}} \leq \frac{0,61 \cdot \lambda \cdot V}{2 \cdot N} \quad (4.5)$$

In unserem Falle ist die numerische Apertur des Telemikroskops  $N = 0,07$  (aus dem Datenblatt des Telemikroskops entnommen), die Wellenlänge  $\lambda$  ca. 450 nm, die Vergrößerung  $V$  ca. 4 und die effektive Pixelgröße  $x_{\text{Pixel,eff}} = 6,7 \mu\text{m} \cdot b$ , wenn  $b$  der Binningfaktor ist, d.h. wenn jeweils  $b \cdot b$  Pixel Kamera intern zusammengefaßt werden. Ohne Binning ( $b=1$ ) erreicht unsere Apparatur die beugungsbedingte Auflösungsgrenze von ca.  $3,9 \mu\text{m}$  (Gleichung 4.3); bei  $b=2$  begrenzt die Pixelgröße das Auflösungsvermögen auf ca.  $7 \mu\text{m}$  [Wi99]. Aufgrund des unvermeidbaren Rauschens der CCD-Kamera ist es jedoch notwendig, jedes Bild zu glätten, was mit einer Software erledigt wurde. Dazu wurde ein sogenannter Gauß-Filter verwendet, was die räumliche Auflösungsgrenze um ungefähr einen Faktor drei verschlechtert [Wi99].

Die optischen Eigenschaften der Probe wirken sich ebenfalls auf das Auflösungsvermögen aus. Insbesondere verringert die Streuung und Lichtleitung im Keramiksubstrat der Bauteile die Auflösung. Quantitativ wurde dieser Effekt von Wißpeintner [Wi02] durch Bestimmung der sog. Modulationstransferübertragungsfunktion (kurz MTF) des Gesamtsystems bestehend aus Meßapparatur und Objekt (hier ein Substrat), näher untersucht. Die MTF beschreibt die Fähigkeit der Meßapparatur den Kontrast eines Objekts bei einer bestimmten Ortsfrequenz (d.h. Auflösung) auf die Abbildung zu übertragen und hängt damit insbesondere von den Eigenschaften des Objekts ab. Bei bekannter MTF kann bei einer bestimmten Ortsfrequenz, die üblicherweise in Linienpaaren pro mm (LP/mm) angegeben wird, der im Bild zu erwartende Kontrast abgelesen werden. Der Kontrast ist bei niedrigen Ortsfrequenzen (d.h. groben Strukturen) maximal ( $\approx 1$ ) und fällt mit steigender Ortsfrequenz (d.h. feinen Strukturen) immer weiter ab (siehe Bild 4.7). Als Grenzfrequenz  $\nu_g$  wird die Frequenz bezeichnet, bei der der Kontrast auf 9% abgefallen ist (sog. Rayleigh-Kriterium). Sie entspricht dem maximal möglichen Auflösungsvermögen des Gesamtsystems.

Bei der Bestimmung der MTF wird ein Strichmuster mit bekannten Linienabstand auf das Substrat abgebildet und mit der Meßapparatur aufgenommen. Aus dem Intensitätsmuster im Bild kann numerisch die MTF bestimmt werden [Wi02]. Es zeigt sich, daß der Verlauf der MTF sehr stark vom Substratmaterial abhängt (Bild 4.7).

Bei Verwendung eines Quarzglassubstrates (entspricht dem optimalen Fall) liegt die Grenzfrequenz bei  $170 \pm 5$  Lp/mm ( $5,7\text{-}6,1 \mu\text{m}$ ); bei einem typischen Keramiksubstrat bei  $120 \pm 10$  Lp/mm ( $7,7\text{-}9,1 \mu\text{m}$ ). Berücksichtigt man, daß bei der E-Feldmessung die Fluoreszenz in der Sensorschicht über der Keramik entsteht, so besteht das Signal zum einen aus der Fluoreszenz, die direkt die Schicht verläßt, und zum anderen aus einem von der Keramik rückgestreuten Anteil. Das wahre Auflösungsvermögen des Systems liegt also zwischen der Grenzfrequenz auf einem Quarzsubstrat und der auf einem Keramiksubstrat. Bei entsprechender Gewichtung der direkten und der rückgestreuten Fluoreszenz erhält man eine Grenzfrequenz von ca. 145 Lp/mm was etwa  $6,9 \mu\text{m}$  entspricht [Wi02], d. h. die beugungsbedingte Auflösungsgrenze von  $3,9 \mu\text{m}$  kann auf unserer Probe nicht erreicht werden. Berücksichtigt man noch die notwendige Bildglättung, die das Auflösungsvermögen um ca. eine Faktor 3 reduziert, so sind ca.  $20 \mu\text{m}$  als Auflösungsgrenze zu erwarten.



**Bild 4.7:** MTF des Gesamtsystems bestehend aus Telemikroskop, CCD-Kamera und Quarzglassubstrat (a) bzw. Keramiksubstrat (b), die den Zusammenhang zwischen Ortsfrequenz  $v$  und Kontrast beschreibt. Bei idealer Probenbeschaffenheit (a) ergibt sich nach dem Rayleigh-Kriterium (9%-Linie) eine Auflösungsgrenze von  $170 \pm 5$  Lp/mm und auf der Keramik (b) von  $120 \pm 10$  Lp/mm [Wi02].

Ein weiterer Faktor ist die Dicke der Sensorschicht. Sie sollte einerseits möglichst dünn sein, andererseits muß die Fluoreszenz der Schicht so hoch sein, daß die Empfindlichkeit der Kamera ausreicht, ohne allzu starkes Lochbrennen bei der Bildaufnahme normal belichtete Bilder aufzunehmen. Bei Wahl der Schichtdicke in der Größenordnung der erwarteten Auflösung (ca.  $20 \mu\text{m}$ ) war die Fluoreszenz der Schicht ausreichend stark um bei der Bildaufnahme weiteres Lochbrennen

weitgehend zu verhindern. Die erwartete Auflösung wurde zudem bei der E-Feldmessung erreicht (vgl. Bild 4.11) und erwies sich bei der Untersuchung der Problemstellen an unseren Proben als ausreichend hoch (siehe 4.2.4).

Diese maximal erreichbare räumliche Auflösungsgrenze steht gleichzeitig in engem Zusammenhang mit den Feldstärkewerten, die mit diesem Verfahren gemessen werden. So muß man sich im klaren sein, daß jeder Feldstärkewert, den man gemessen hat, ein Mittelwert in einem Volumen ist. Dieses ist in x- und y-Richtung durch die räumliche Auflösungsgrenze gegeben und in z-Richtung (Blickrichtung) im Wesentlichen durch die Schichtdicke (ca. 20 µm). D.h. in kleineren Dimensionen wird der Feldstärkewert vermutlich stark variieren. Die Genauigkeit, mit der dieser Mittelwert der elektrischen Feldstärke anhand der Eichkurve angegeben werden kann, kann man Bild 4.5 entnehmen. Die größte Änderung des E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachses erhält man innerhalb des Fensters 3kV/cm bis 25kV/cm, wobei der Zuwachs in diesem Bereich in etwa linear vom elektrischen Feld abhängt (ca. 1% pro 1kV/cm). Berücksichtigt man das Rauschen der CCD-Kamera so liegt der Fehler in diesem Fenster etwa bei  $\pm 1\text{ kV/cm}$ . Befinden sich die gemessenen Feldstärkewerte oberhalb von 25 kV/cm, so ist aufgrund der flacher werdenden Eichkurve mit einem größeren Fehler zu rechnen. Bei den E-Feldmessungen an den Problemstellen wurde daher die Bauteilspannung immer so gewählt, daß der E-Feldinduzierte Zuwachs in etwa in diesem Fenster lag (siehe 4.2.4).

Im Fall des Sensormaterials 9-Aminoacridin in PVB (siehe 4.3) mußte aufgrund der wesentlich schlechteren Fluoreszenzquantenausbeute von 9-Aminoacridin gegenüber Perylen die Schichtdicke auf ca. 50 µm erhöht werden und der Binningfaktor 8 benutzt werden ( $x_{\text{Pixel,eff}}=53,6\mu\text{m}$ ). Das räumlich Auflösungsvermögen wird in diesem Fall durch die Pixelgröße auf  $2 \cdot x_{\text{Pixel,eff}}/V \approx 27\text{ }\mu\text{m}$  beschränkt und durch die Bildglättung noch weiter verschlechtert.

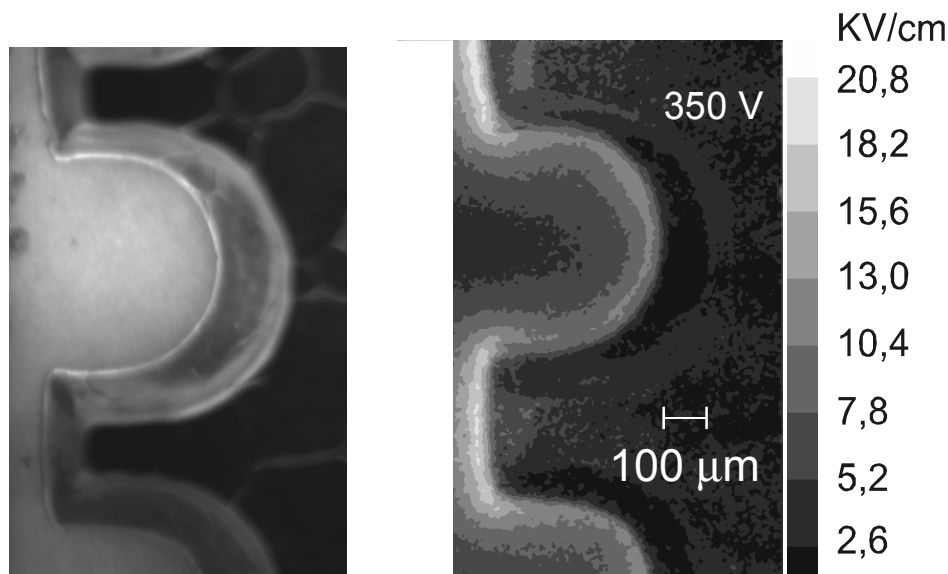
Eine Steigerung der E-Feldauflösung (Perylen/PVB) oder Winkelauflösung (9-Aminoacridin/PVB, siehe 4.3.3) könnte durch Einschränkung des Detektionsbereichs auf die erste vibronische NPL der Farbstoffe erzielt werden, weil an dieser NPL der erzielbare prozentuale Fluoreszenzhub wesentlich größer ist (vgl. 2.2.3). Da allerdings dafür ein zusätzlicher Bandpassfilter in die Optik eingebaut werden muß, geht die detektierte Fluoreszenz sehr stark zurück. Ein solche Messung scheitert deswegen an der Empfindlichkeit unserer Kamera, wäre aber sehr wahrscheinlich mit einer intensivierten CCD-Kamera durchführbar.

#### 4.2.4. Anwendung des Verfahrens auf Problemstellen

Das vorher beschriebene Verfahren wurde nun zur Messung der elektrischen Feldverteilung an den Problemstellen (4.1) der metallisierten Keramikträgerplatten

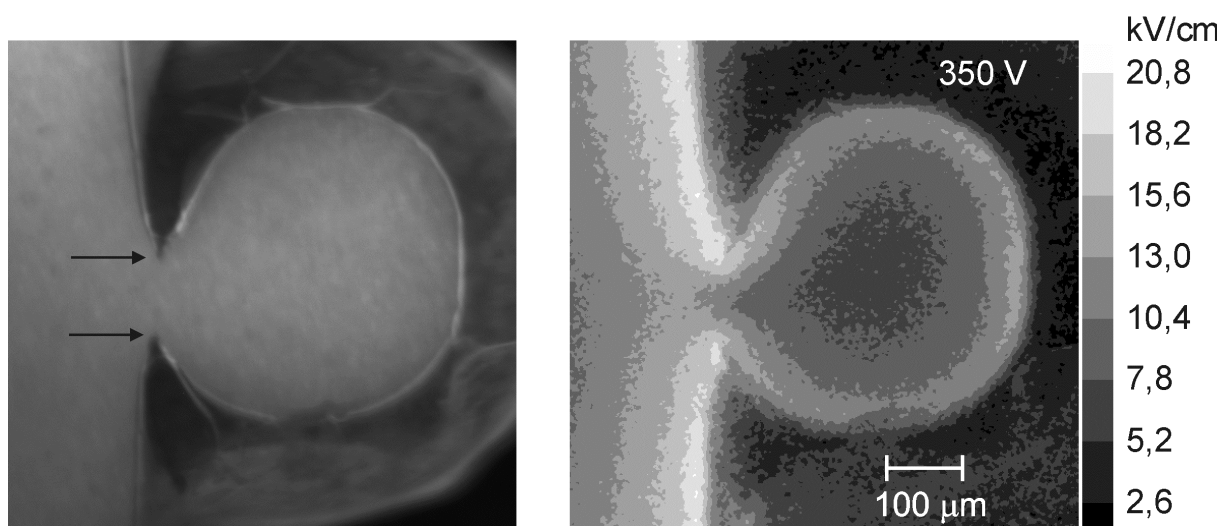
angewendet [BWB00][BWB02]. Die Untersuchungen betrafen zunächst Bauteile mit dem sog. Dimples-Design, bei denen durch den Ätzprozess die unerwünschte briefmarkenähnliche Struktur entstanden war. Es lag nahe, die Feldstärkeverteilung an den dabei entstehenden Spitzen zu untersuchen, da dort sehr hohe elektrische Felder vermutet wurden.

Bild 4.8 links zeigt das Fluoreszenzbild der untersuchten Struktur bei 0V. Man erkennt die vorderseitige Elektrode (dunkle Gebiete), das Keramiksubstrat (helle Gebiete) und den Fuß der Metallisierung (dünner heller Streifen). Zur Messung wurde die rückseitige Elektrode des Bauteils auf 0V und die vorderseitige Elektrode auf 350V gelegt (vgl. Bild 4.1). Bei Wahl dieser Spannung liegt der E-Feldinduzierte Fluoreszenzzuwachs im linearen Bereich der Eichkurve (vgl. Bild 4.5), was vorher in einem anderen Experiment an einem Bauteil gleichen Typs ermittelt wurde. In der daraus resultierenden Feldstärkeverteilung (Bild 4.8 rechts) ist die höchste elektrische Feldstärke vorn am Fuß der Metallisierungskante zu finden. Die Feldstärke an den Spitzen des Dimples ist leicht erniedrigt und in der konkaven Krümmung des Dimples ist sie sogar um 30% reduziert. Gleichzeitig wird die Wirksamkeit der Normierung deutlich.



**Bild 4.8:** E-Feldverteilung an einem Bauteil mit angeätzten Dimples. Links: untersuchter Ausschnitt als Fluoreszenzbild; dunkle Stellen Metallisierung. Rechts: zugehöriges Graustufenbild der Feldverteilung (bei 350 V; Gegenelektrode 0V), die man aus der normierten Differenz der Fluoreszenzbilder der PVB-Schicht mit Perylendotierung erhält (siehe Text).

Trotz inhomogener Ausleuchtung der Probe, die sich aufgrund der komplexen Strukturierung nicht vermeiden läßt, findet man am oberen deutlich stärker beleuchteten Dimple die selbe Feldverteilung wie am unteren schwächer beleuchteten Dimple. Die Intensitätsschwankungen auf der Probe können sogar mehr als 50% betragen, ohne das Meßergebnis zu verfälschen [Wi99] [WBB99a]. Bild 4.9 zeigt nun einen Fall, bei dem ein Dimple besonders ungünstig angeätzt wurde, so daß sehr scharfe Spitzen entstanden (Pfeile in Bild 4.9, links). Das zugehörige Feldstärkebild (Bild 4.9, rechts) zeigt aber selbst an diesen scharfen Spitzen keine höhere Feldstärke als im übrigen Bereich der Metallisierungskante. Offenbar ist die höchste elektrische Feldstärke nicht auf die von oben beobachtbare Krümmung der Spitzen des Dimples zurückzuführen, sondern auf die Form des Metallisierungsfußes beim Übergang in die Keramik. Die Verwendung des Dimples-Design, das zu einer geringeren mechanischen Belastung bei Temperaturwechseln führt, stellt also kein Problem bezüglich der Spannungsfestigkeit dar.



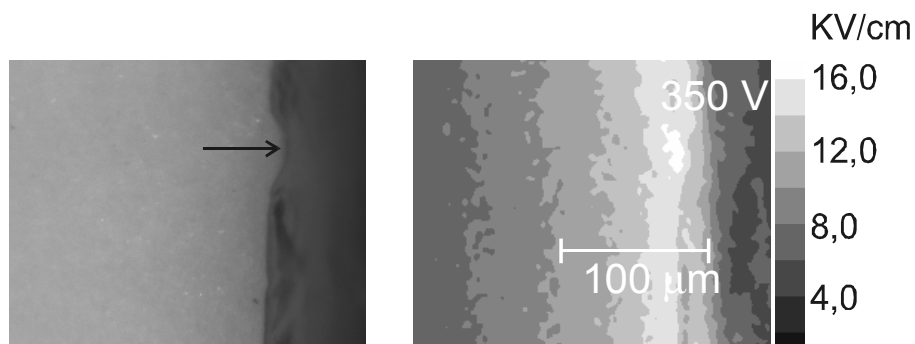
**Bild 4.9:** E-Feldverteilung an einem besonders ungünstig angeätztem Dimple. Links: untersuchter Ausschnitt als Fluoreszenzbild (Pfeile: scharfe Spitzen, die beim Ätzen entstanden sind). Rechts: zugehöriges Graustufenbild der Feldverteilung (bei 350 V). An den scharfen Spitzen des Dimples tritt keine höhere Feldstärke als im vorderen Bereich der Metallisierungskante auf.

Weitere Untersuchungen betrafen Feldstärkeinhomogenitäten im Bereich des Fußes der Metallisierungskante, die an Bauteilen ohne Dimples-Design durchgeführt wurden. Dabei konnte erhöhte elektrische Feldstärke an einem Defekt, der als angeschnittener Lunker bezeichnet wird, nachgewiesen werden. Ein Lunker ist eine Art Blase, die beim Herstellungsprozeß an der Grenzfläche zwischen Metall und



Keramik entstehen kann, und die beim Ätzen der Elektroden teilweise freigelegt werden kann (vgl. Bild 4.3). Bild 4.10 links zeigt einen ca. 50  $\mu\text{m}$  breiten angeschnittenen Lunker an der Metallisierungskante (schwarzer Pfeil) eines Bauteils bei Beobachtung senkrecht von oben. Es ist zu beachten, daß die Oberkante dieses Lunkers ca. 30  $\mu\text{m}$  über der Keramik liegt.

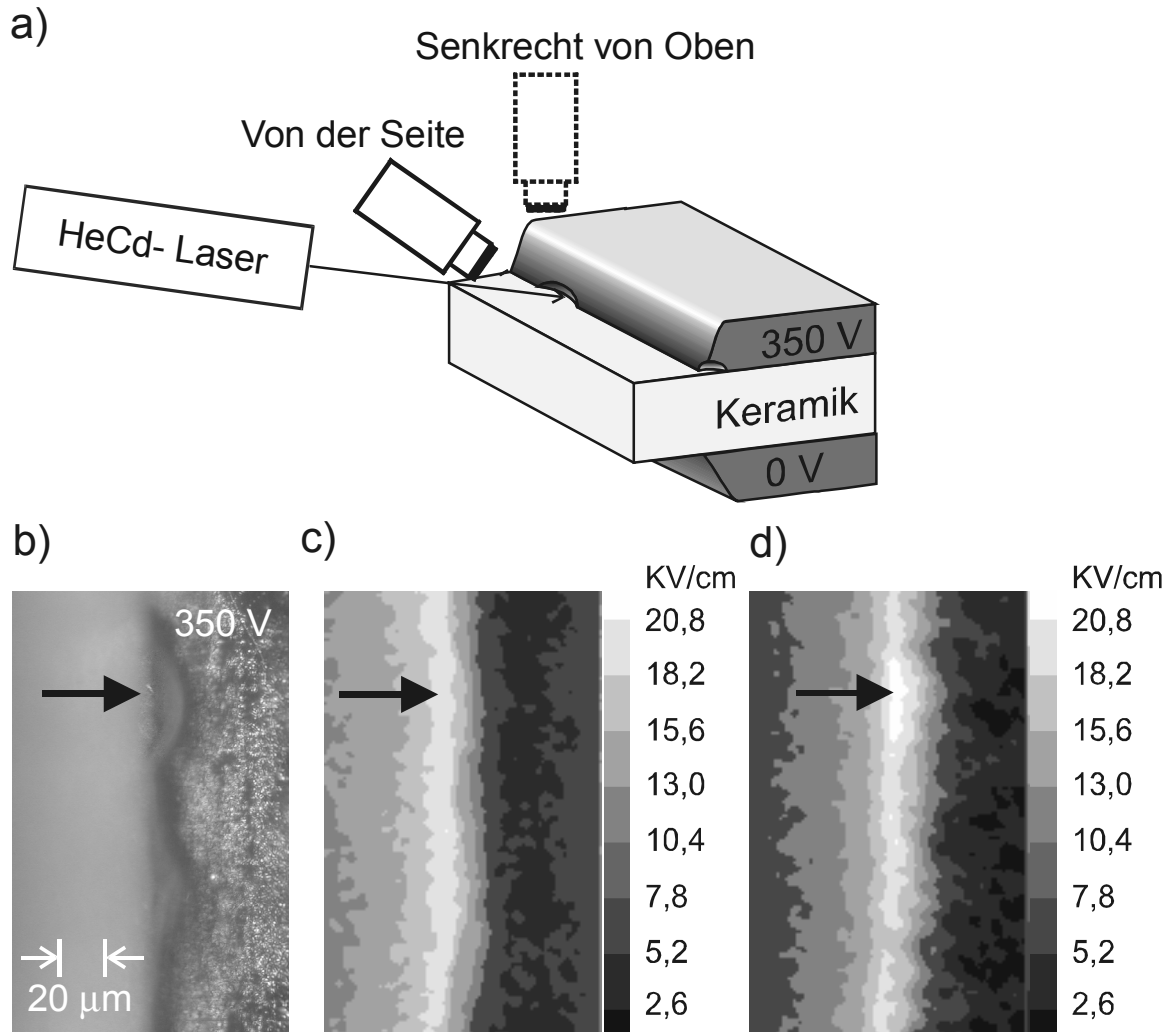
Für unsere Messungen wurde das Bauteil analog zu vorher beschaltet. Im zugehörigen Bild der Feldstärkeverteilung (Bild 4.10, rechts) findet man vorn am Fuß der Metallisierung eine hohe elektrische Feldstärke ( $15 \pm 1\text{kV/cm}$ ). Jedoch liegt der Feldstärkewert am angeschnittenen Lunker noch um ca. 15 % ( $17 \pm 1\text{kV/cm}$ ) über diesen Wert (weiße Stelle). Diese Feldstärke ist als untere Grenze anzusehen, die mit dem räumlichen Auflösungsvermögens des Verfahrens von ca. 20  $\mu\text{m}$  zusammen hängt. Der gemessene Feldstärkewert ist also ein Mittelwert über ein Volumen, das von der Größe her mit den Ausmaßen des Lunkers vergleichbar ist. In kleineren Dimensionen könnte der Feldstärkewert noch deutlich darüber liegen. Die Feldstärkeerhöhung an Lunkern wurde auch an anderen Bauteilen gemessen, jedoch waren auch immer Lunker vorhanden, die keine erhöhte Feldstärke zeigten.



**Bild 4.10:** E-Feldverteilung an einem angeschnittenen Lunker an der Metallisierungskante. Links: lichtmikroskopische Aufnahme, die einen angeschnittenen Lunker am Fuß der Metallisierungskante zeigt (Pfeil). Zugehörige Feldverteilung bei anliegender Spannung von 350 V. Am Lunker zeigt sich eine gegenüber der Umgebung um ca. 15 % erhöhte Feldstärke.

Um zu entscheiden, warum nicht alle Lunker eine erhöhte Feldstärke zeigen, und ob an den anderen Lunkern die erhöhte elektrische Feldstärke an der oberen über der Keramik liegenden Metallkante oder im Inneren des Lunkers auftritt, war eine genauere Lokalisierung der erhöhten elektrischen Feldstärke notwendig. Dazu wurde die Beobachtungsrichtung im Experiment variiert, so daß man unter einem Winkel in die Höhle in der Metallisierung blicken kann (Bild 4.11) [BWG01a][BWG01b]. Bild 4.11b zeigt die Mikroskopaufnahme zweier angeschnittener Lunker eines anderen

Bauteils bei seitlicher Beobachtungsrichtung. Bei der Feldstärkemessung wurde die Fluoreszenz jeweils seitlich mit einem HeCd-Laser angeregt, die Fluoreszenzbildaufnahmen erfolgten jedoch einmal senkrecht von oben zum andern seitlich (Bild 4.11a). Bei Beobachtung von oben (Bild 4.11c) findet man die höchste elektrische Feldstärke am Fuß der Metallisierungskante ( $19,5 \pm 1,3 \text{ kV/cm}$ ), an den Lunkern bemerkt man jedoch keine Auffälligkeiten.



**Bild 4.11:** Lokalisierung der erhöhten elektrischen Feldstärke an angeschnittenen Lunkern durch Variation der Beobachtungsrichtung. a): Versuchsgeometrie b): Mikroskopbild aus seitlicher Beobachtungsrichtung, das zwei angeschnittene Lunker zeigt. c): Feldverteilung bei Beobachtung von oben. d): erhöhte elektrische Feldstärke am oberen Lunker (schwarzer Pfeil) bei seitlicher Beobachtung, d. h. die Problemstelle liegt im Inneren des Lunkers (siehe Text).

Wählt man die seitliche Beobachtungsrichtung, so daß man in die „Höhlen“ in der Metallisierung blickt und damit die Feldstärke im Innern der Lunker messen kann, so findet man am oberen Lunker einen Feldstärkewert, der ca. 15% ( $22,1 \pm 1,3 \text{ kV/cm}$ ) über dem Mittelwert an der Metallisierungskante liegt (Bild 4.11d).

Daraus läßt sich schließen, daß die Problemstelle im Inneren des Lunkers liegt. Am unteren Lunker wurde jedoch keine erhöhte Feldstärke gemessen. Betrachtet man die beiden Lunker unter dem Mikroskop mit dem Auge, so findet man daß der obere Lunker deutlich tiefer in die Metallisierung hinein ragt als der untere. Außerdem ist im oberen Lunker eine scharfe Struktur am Übergang zwischen Metall und Keramik zu erkennen. Vermutlich ist die überhöhte Feldstärke auf diese scharfe Struktur zurückzuführen. Im Fall des unteren Lunkers fehlt diese scharfe Struktur, da vermutlich der Übergang zwischen Metall und Keramik aufgrund der geringeren Tiefe durch die Ätzflüssigkeit deutlich stärker geglättet wurde. Der Feldstärkewert liegt innerhalb der Fehlergrenzen nicht über dem Feldstärkewert im übrigen Bereich der Metallisierungskante.

### **4.3. Bestimmung der Richtungsabhängigkeit des elektrischen Felds mit dem polaren Farbstoff 9-Aminoacridin**

Im Bisherigen wurde der unpolare Farbstoff Perylen im Polymer Polyvinylbutyral als Sonde zur elektrischen Feldmessung eingesetzt. Spektrale Löcher in der Absorption dieses Farbstoffs reagieren auf ein äußeres elektrisches Feld mit einem Auffüllen im Lochzentrum, das nur vom Betrag der elektrischen Feldstärke abhängt. Darauf aufbauend wurde unser Verfahren zur Bestimmung des Betrags der elektrischen Feldstärke auf metallisierten Keramikträgerplatten entwickelt. Für manche Bauteile (z. B. Halbleiterbauelemente) ist es auch von Interesse, die Richtung des elektrischen Felds zu bestimmen. Im nachfolgenden soll demonstriert werden, daß unter Verwendung des polaren Farbstoffs 9-Aminoacridin und polarisiertem Laser zusätzlich Information über die Richtung des Felds gewonnen werden kann. In 4.3.1 werden die experimentellen Ergebnisse zur Richtungsabhängigkeit des elektrischen Feldeffekts von 9-Aminoacridin in der Matrix PVB vorgestellt. Darauf aufbauend werden in 4.3.2 mögliche Vorgehensweisen zur Bestimmung von Betrag und Richtung von unbekannten Feldverteilungen diskutiert und anschließend die praktische Durchführbarkeit auf einem Testobjekt demonstriert (4.3.3).

#### **4.3.1. Richtungsabhängigkeit des E-Feldeffekts von 9-Aminoacridin in PVB**

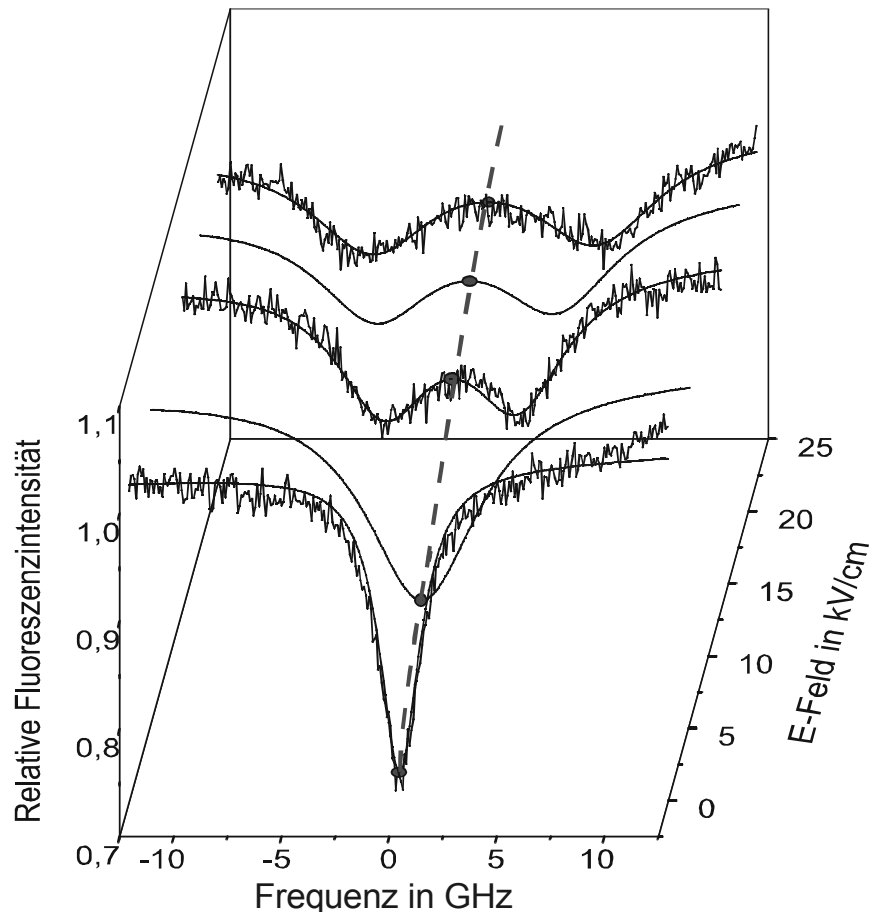
Verwendet man den Farbstoff 9-Aminoacridin anstelle des unpolaren Farbstoffs Perylen, so hängt die Reaktion eines spektralen Lochs auf ein äußeres elektrisches Feld sowohl vom Betrag, als auch vom Winkel zwischen elektrischen Feldvektor und

Polarisation des anregenden Lasers ab (vgl. 2.4.1). Diese Abhängigkeit wurde nun am System 9-Aminoacridin/PVB im Hinblick auf ein einfach zu realisierendes Verfahren zur Messung des Feldvektors untersucht. Die Messungen an diesem System wurden mit dem in Bild 3.3 gezeigten Probenhalter in Fluoreszenzanregungsspektroskopie durchgeführt. Die Probe, ein Quarzglassubstrat, das in Tauchtechnik mit einem 9-Aminoacridin-dotierten, ca. 50  $\mu\text{m}$  dicken PVB-Film (Farbstoffkonzentration: ca.  $10^{-3}$  mol/l) beschichtet wurde, wurde in den Probenhalter montiert. Zum Lochbrennen und zum Abtasten des spektralen Lochs wurde der durchstimmbare Single-Frequency-Farbstofflaser verwendet (3.1). Der inhomogen verbreitete rein elektronische Übergang von 9-Aminoacridin liegt in PVB zwischen 438 und 450 nm [Hu97], die erste vibronische NPL ist um  $395\text{ cm}^{-1}$  spektral dazu verschoben. Zur Detektion wurde der in 3.2 beschriebene Meßaufbau verwendet, d.h. in diesem Fall wird mit dem Monochromator die erste vibronische NPL als Monitorwellenlänge ausgewählt und die Fluoreszenz mit einem Photomultiplier detektiert. Die Brennwellenlänge wurde zwischen 441 und 445 nm gewählt, da in diesem Spektralbereich hauptsächlich der rein elektronische Übergang angeregt wird. Bei kürzeren Wellenlängen werden vermehrt Farbstoffmoleküle nichtresonant über ihre Phononseitenbande angeregt, was zu einem höheren Untergrund im Meßsignal führt, bei längeren Wellenlängen nimmt das Meßsignal deutlich ab, da die Zahl der absorbierenden Moleküle zurückgeht. Der Winkel zwischen elektrischem Feld und Laserpolarisation kann bei diesem Aufbau mit Hilfe eines  $\lambda/4$ -Plättchens und einem nachgeschalteten Glan-Taylor-Polarisator beliebig eingestellt werden.

Das Probensystem 9-Aminoacridin zeigt bei Lochbrennexperimenten eine Lochaufspaltung im externen Feld und paralleler Geometrie (d.h. Polarisationsrichtung des Lasers parallel zum Feldvektor). Bild 4.12 zeigt ein spektrales Loch, das bei 444,78 nm bei 0 kV/cm gebrannt und bei dieser Geometrie für unterschiedliche Feldstärkebeträge abgetastet wurde. Bei dieser Geometrie kommt es mit steigendem Feldstärkebetrag zu einer Lochaufspaltung in zwei Komponenten, die immer weiter auseinander wandern. Dadurch nimmt die Absorption im Lochzentrum sehr stark zu (graue Linie). Die durchgezogenen Linien stellen Fits an die Meßwerte dar, wobei die Fitfunktion aus der Summe zweier Lorentz-Kurven besteht die um einen Abstand  $\Delta\nu$  getrennt sind. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Meßwerte für die Feldstärkebeträge 5,6 kV/cm und 17,8 kV/cm nicht mit eingezeichnet.

Aus diesen Messungen ergibt sich nach Gleichung 2.14 ein  $\bar{\beta}_s$ -Wert von  $260 \pm 50$  MHz·cm/kV was innerhalb der Fehlergrenzen mit den in früheren Arbeiten bestimmten  $\bar{\beta}_s$ -Werten [We94][Hu97] von 9-Aminoacridin in PVB und mit dem berechneten  $\bar{\beta}_s$ -Wert (2.5.1[HU97]) übereinstimmt. Die Hauptbeiträge zum Fehler liegen in der

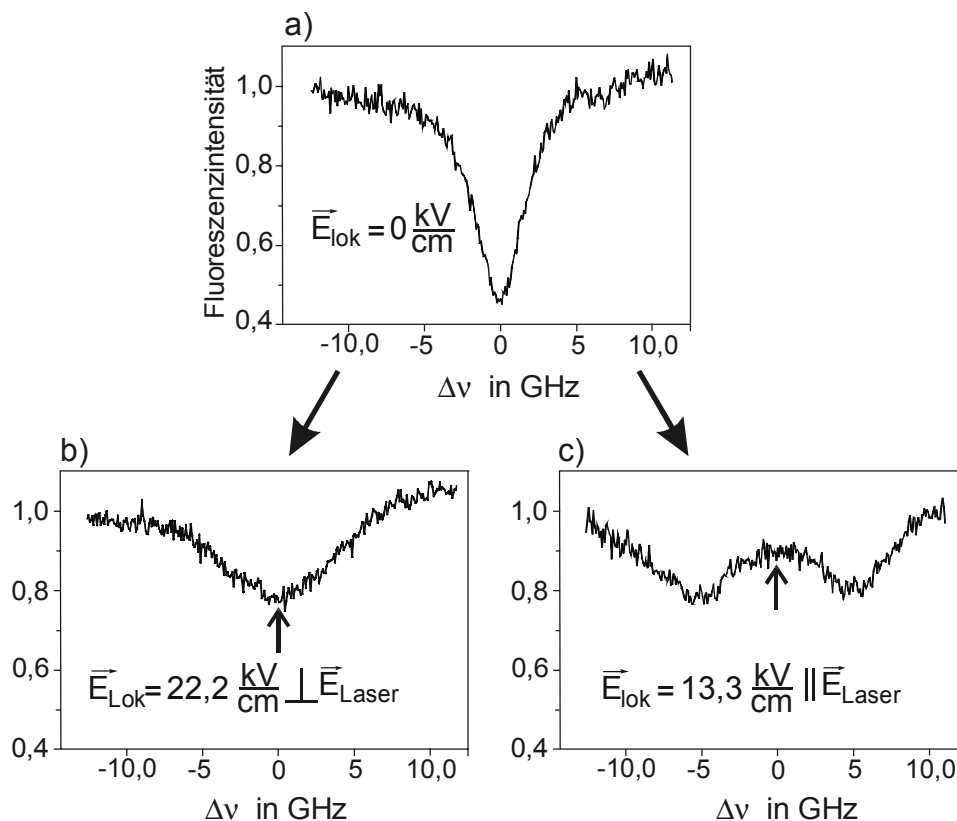
genauen Bestimmung des Abstandes der beiden Lochkomponenten und bei der Berechnung des lokalen elektrischen Felds, in der der nicht exakt bestimmbarer Abstand der beiden Elektroden des Probenhalters mit eingeht. Zusätzlich könnten sich Inhomogenitäten in der Schichtdicke über den Entelektrisierungsfaktor auf  $E_{\text{lok}}$  auswirken.



**Bild 4.12:** Lochaufspaltung im System 9-Aminoacridin in PVB bei  $\vec{E}_{\text{lok}} \parallel \vec{E}_{\text{Laser}}$  in Abhängigkeit vom Betrag des elektrischen Felds, gemessen in Fluoreszenzanregung. Temperatur 1,5K. Brennwellenlänge  $\lambda_{\text{Laser}}=444,78$  nm. Mit steigendem Feldstärkebetrag spaltet das Loch in zwei Komponenten auf, die immer weiter auseinander wandern. Dadurch kommt es im Zentrum des spektralen Lochs zu einem starken Anstieg der Absorption (graue Linie), und damit der Fluoreszenzintensität. Die durchgezogenen Linien stellen Fits an die Meßwerte dar (siehe Text).

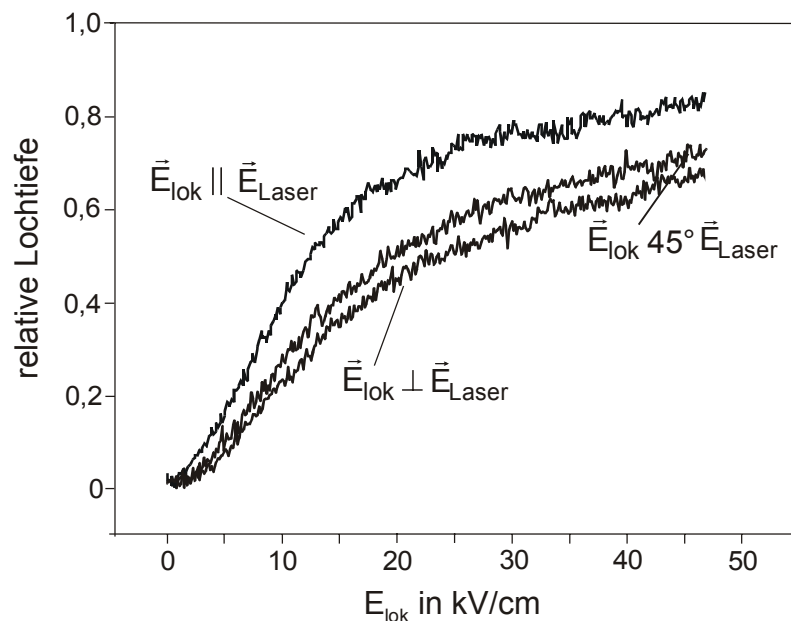
Vergleicht man nun die unterschiedliche Reaktion eines spektralen Lochs bei paralleler und senkrechter Lage der Laserpolarisation zum elektrischen Feldvektor (Bild 4.13), so kommt es bei senkrechter Geometrie zu einer Lochverbreiterung (Bild 4.13b) bei paralleler zu einer Lochaufspaltung (Bild 4.13c). Die Ursache dafür wurde

ausführlich in 2.4.2 erklärt. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ergibt sich, wenn man die Stärke der E-Feldinduzierten Zunahme der Absorption im Lochzentrum (Stelle bei  $\Delta\nu=0$  GHz) betrachtet. Bei senkrechter Geometrie ist die Zunahme selbst bei einem höherem Feldstärkebetrag (Bild 4.13b; 22,2kV/cm) deutlich schwächer als bei paralleler Geometrie (Bild 4.13c; 13,3 kV/cm). Daraus resultiert, daß die Absorption im Lochzentrum bei paralleler Geometrie deutlich empfindlicher auf ein äußeres elektrisches Feld reagiert als bei senkrechter.



**Bild 4.13:** Reaktion eines spektralen Loches in der Absorption des polaren Farbstoffs 9-Aminoacridin in der Matrix PVB auf ein äußeres elektrisches Feld in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Polarisation des abtastenden Lasers und Feldvektor. Temperatur 1,5K. Brennwellenlänge  $\lambda_{\text{Laser}}=443,57$  nm. a): spektrales Loch bei  $E=0\text{kV/cm}$ , gemessen in Fluoreszenzanregung. b): Lochverbreiterung bei  $E=22,2\text{kV/cm}$  und Laserpolarisation senkrecht zum elektrischen Feld. c): Lochaufspaltung bei  $E=13,3 \text{ kV/cm}$  und Laserpolarisation parallel zum elektrischen Feld. Die Zunahme der Absorption im Lochzentrum ist im senkrechten Fall (b) trotz höherer elektrischer Feldstärke geringer als im parallelen Fall (c).

Noch klarer wird dieser Unterschied, wenn man die relative Lochtiefe (Stelle bei 0 GHz) in Abhängigkeit vom Betrag des äußeren elektrischen Felds für unterschiedliche Winkel zwischen Feldvektor und Laserpolarisation vergleicht (Bild 4.14). Für diese Messungen wird das spektrale Loch bei einer bestimmten Wellenlänge gebrannt und während des kontinuierlichen Durchfahrens einer Spannungsrampe die bei gleicher Wellenlänge genau im Lochzentrum angeregte Fluoreszenz detektiert. Bei diesen Messungen muß also kein durchstimmbarer Laser verwendet werden, weshalb ein einfacher zu handhabender HeCd-Laser ( $\lambda_{\text{Laser}}=441,56 \text{ nm}$ ) eingesetzt wurde. Dieser Laser hat die zusätzliche Besonderheit, das er wegen nicht vorhandener Brewster-Fenster unpolarisiertes Laserlicht liefert, was beim Lochbrennen für eine in etwa gleichmäßige Verteilung der Lochtiefe für jede Polarisationsrichtung liefert. Anstelle des Quarzglassubstrates wurde im Hinblick auf eine Erprobung an realen Bauteilen außerdem ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiksubstrat verwendet (siehe 4.3.3). In Bild 4.14 erkennt man nun, daß die Absorptionszunahme im parallelen Fall für jeden Feldstärkebetrag höher als im senkrechten Fall ist, wobei der Unterschied im Maximum bis zu 20% beträgt.



**Bild 4.14:** Abhängigkeit der relativen Lochtiefe vom elektrischen Feldstärkebetrag und vom Winkel zwischen Feldvektor und Laserpolarisation. Steht die Laserpolarisation parallel (senkrecht) zum E-Feld, so ist die E-Feldinduzierte Zunahme der Absorption maximal (minimal). Die Kurven für alle anderen Winkel (z.B.  $45^\circ$ ) liegen zwischen diesen beiden Kurven. Temperatur 1,5K. Anregung mit HeCd-Laser:  $\lambda_{\text{Laser}}=441,56\text{nm}$ .

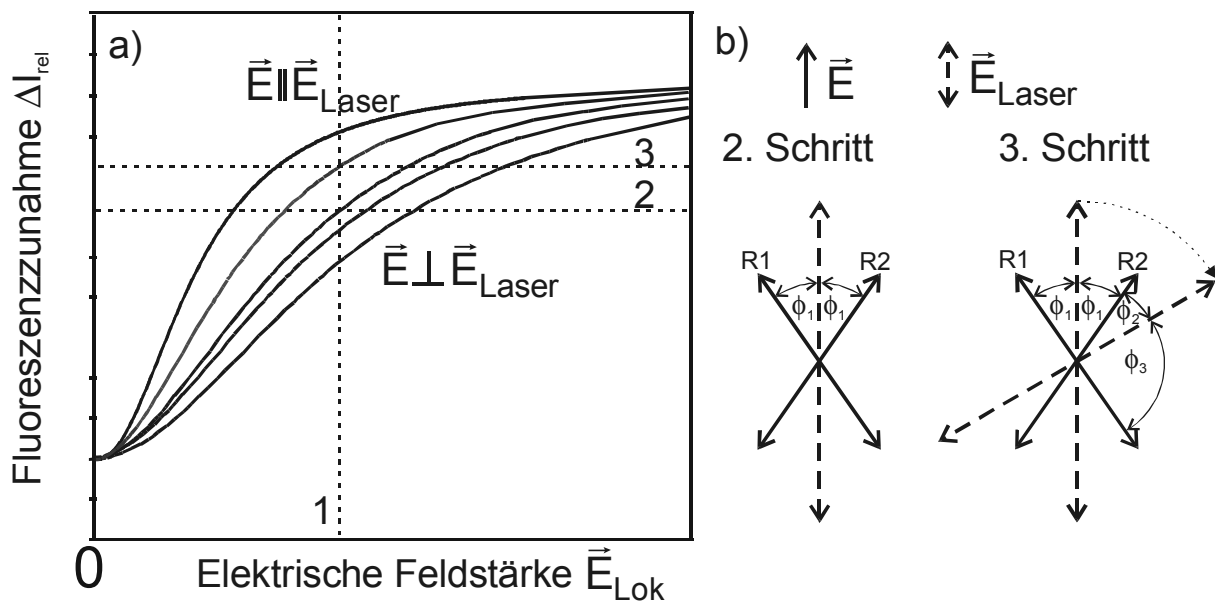
Dies ist nicht verwunderlich, da im parallelen Fall die Zunahme der Absorption durch das Auseinanderwandern der Lochkomponenten besonders stark ist, und zusätzlich die Frequenzverschiebungen des optischen Übergangs durch ein äußeres Feld bei dieser Geometrie wesentlich stärker ( $\bar{\beta}_s = 260 \pm 50 \text{ MHz}\cdot\text{cm/kV}$ ) als bei senkrechter Geometrie sind ( $\bar{\beta}_b$  ca.  $200 \text{ MHz}\cdot\text{cm/kV}$ ; [We94]) ist. Die E-Feldinduzierte Absorption für alle anderen Winkel muß zwischen diesen beiden Kurven liegen, da diese einer Überlagerung aus einem senkrechten und parallelen Anteil entsprechen, was auch durch die Messung bei einem Winkel von  $45^\circ$  zwischen Laserpolarisation und elektrischen Feld bestätigt wird. Die Kurven für parallele bzw. senkrechte Geometrie stellen also Extremalkurven dar.

#### 4.3.2. Vorgehensweise zur Bestimmung der Richtung des elektrischen Felds

Auf diesen experimentellen Ergebnissen aufbauend läßt sich ein Verfahren zur Bestimmung der Richtung des elektrischen Feldes (in einer Bildebene) auf elektronischen Bauteilen entwickeln. Eine denkbare Möglichkeit wäre, die spektrale Lochform mit einem durchstimmbaren Laser räumlich aufgelöst und in Abhängigkeit von der Laserpolarisation zu bestimmen. Wobei zur Erzielung der räumlichen Auflösung entweder ein Scanverfahren mit Messung im Laserfokus oder eine CCD-Kameramethode mit aufgeweitetem Laser denkbar ist. Aus experimenteller Sicht wäre es jedoch von Vorteil, einen Laser mit fester Frequenz verwenden zu können, da ein solcher Laser weniger justageanfällig und kostengünstiger ist. Aus den Ergebnissen läßt sich entnehmen, daß dies möglich ist. In diesem Verfahren muß bei der Laserwellenlänge, bei der das Loch gebrannt wurde, aus der Stärke der E-Feldinduzierten Zunahme der Absorption auf die Richtung des elektrischen Felds zurückgeschlossen werden.

Das prinzipielle Vorgehen soll anhand der schematischen Zeichnung in Bild 4.15 erklärt werden. Es soll gezeigt werden, welche Möglichkeiten bestehen, über die Laserpolarisation und über den E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs an einem Objektpunkt Information über die Richtung und den Betrag des elektrischen Felds zu gewinnen. In Bild 4.15 links ist schematisch die Kurvenschar gezeigt, die als Scharparameter den Winkel zwischen Laserpolarisation und Feldvektor besitzt und die Feldstärkeabhängigkeit des zugehörigen E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachses wiedergibt (entspricht Bild 4.14). Den maximalen Zuwachs erhält man im Fall von 9-Aminoacridin bei paralleler Lage von Feldvektor und Laserpolarisation den minimalen Zuwachs bei senkrechter Lage. Diese Schar kann z. B. mit Hilfe der sog. Eichprobe (vgl. Bild 4.5) bestimmt werden.





**Bild 4.15:** Schematische Darstellung eines Verfahrens zur Bestimmung der Feldrichtung in einem Objektpunkt aus den E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs im System 9-Aminoacridin in PVB. (a): Schematische Zeichnung des Fluoreszenzzuwachses als Funktion vom Winkel zwischen Laserpolarisation und Feldvektor und Feldstärkebetrag. (b): Durch Variation der Polarisationsrichtung des Lasers lässt sich die Feldrichtung im Objektpunkt ( $R_1$  oder  $R_2$ ) eindeutig festlegen (siehe Text).

Zunächst muß der Lochbrennvorgang über dem interessierenden Bereich auf dem Bauteil mit unpolarisiertem Laserlicht durchgeführt werden, damit eine gleichmäßige Verteilung der Lochtiefen auch in jeder Polarisationsrichtung vorliegt. Dann wird im 1. Schritt der Betrag der elektrischen Feldstärke über den E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs (vgl. 4.2.2) am Objektpunkt bestimmt. Zur Fluoreszenzanregung muß im Fall 9-Aminoacridin allerdings unpolarisiertes Laserlicht verwendet werden, da die Fluoreszenzzunahme auch von der Laserpolarisation abhängt. Anschließend bestimmt man bei diesem Feldstärkebetrag den Schnitt mit der Kurvenschar (Gerade 1) und gewinnt dadurch Information in welchem Bereich der Fluoreszenzzuwachs am Objektpunkt bei Messung mit polarisiertem Laser liegen kann.

Im 2. Schritt wird der Fluoreszenzzuwachs bei einer beliebigen Laserpolarisation aufgenommen und bestimmt bei diesem prozentualen Zuwachs den Schnitt mit der Kurvenschar (Gerade 2). Am Schnittpunkt von Gerade 1 und Gerade 2 liegt dann die Kurve, deren Winkelparameter  $\phi_1$  gerade den Winkel zwischen Laserpolarisation und

Feldvektor an diesem Punkt angibt. Die daraus resultierende Richtung ist allerdings nicht eindeutig, da der Winkel  $\phi_1$  sowohl in positiver als auch in negativer Richtung relativ zur Polarisierung des Lasers aufgetragen werden kann (Bild 4.15 Mitte). Um zu entscheiden ob der Feldvektor entlang Richtung R1 oder R2 liegt, muß eine zusätzliche Messung mit einer anderen Laserpolarisation durchgeführt werden.

In diesem 3. Schritt verdreht man die Laserpolarisation z. B. um  $60^\circ$ , und bestimmt über den Fluoreszenzzuwachs einen anderen Zwischenwinkel, der entweder dem Winkel  $\phi_2$  oder  $\phi_3$  entsprechen muß (Bild 4.15 rechts). Über diesen zweiten Winkel kann man also zwischen Richtung R1 und R2 unterscheiden. Im abgebildeten Beispiel entspricht die Feldrichtung der Richtung R2, da der Fluoreszenzzuwachs näher an der Kurve für parallel Geometrie liegt also dem kleineren Zwischenwinkel  $\phi_2$  entspricht. Die Laserpolarisation im 3. Schritt darf allerdings nicht um  $90^\circ$  gegenüber der im 2. Schritt verdreht sein, da sonst wieder keine Eindeutigkeit vorliegt. Für eine gute Winkelauflösung ist bei dieser Methode ein möglichst großer Unterschied des prozentualen Fluoreszenzzuwachses für die verschiedenen Winkel notwendig, d. h. man arbeitet am besten im mittleren Bereich der Kurve. Für eine praktische Durchführung dieser Methode muß zusätzlich die Kurvenschar mit Hilfe der Eichprobe für möglichst viele Winkel bestimmt werden.

Alternativ wäre es auch möglich, für jeden Objektpunkt den maximalen E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs zu suchen. Dazu müßte eine Serie von Messungen durchgeführt werden, bei der die Laserpolarisation z. B. nach jeder Messung um  $5^\circ$  weiter gedreht wird. Den größten Zuwachs an einem Punkt auf dem Bauteil erhielte man dann bei der Messung, bei der die Laserpolarisation parallel zum Feld steht. Man müßte also die einzelnen Messungen miteinander vergleichen. Bei diesem Verfahren benutzt man nur die Kurve mit stärksten Zuwachs (parallele Geometrie), d. h. es braucht nur diese mit Hilfe der Eichprobe bestimmt werden und man umgeht das Problem, daß der prozentuale Unterschied zwischen den Kurven eventuell zu gering wird. Während man hier Meßaufwand einspart, muß andererseits die Meßserie für eine eindeutige Winkelbestimmung  $180^\circ$  überstreichen, d. h. bei einer Winkelauflösung von  $5^\circ$  entspräche dies 36 Messungen.

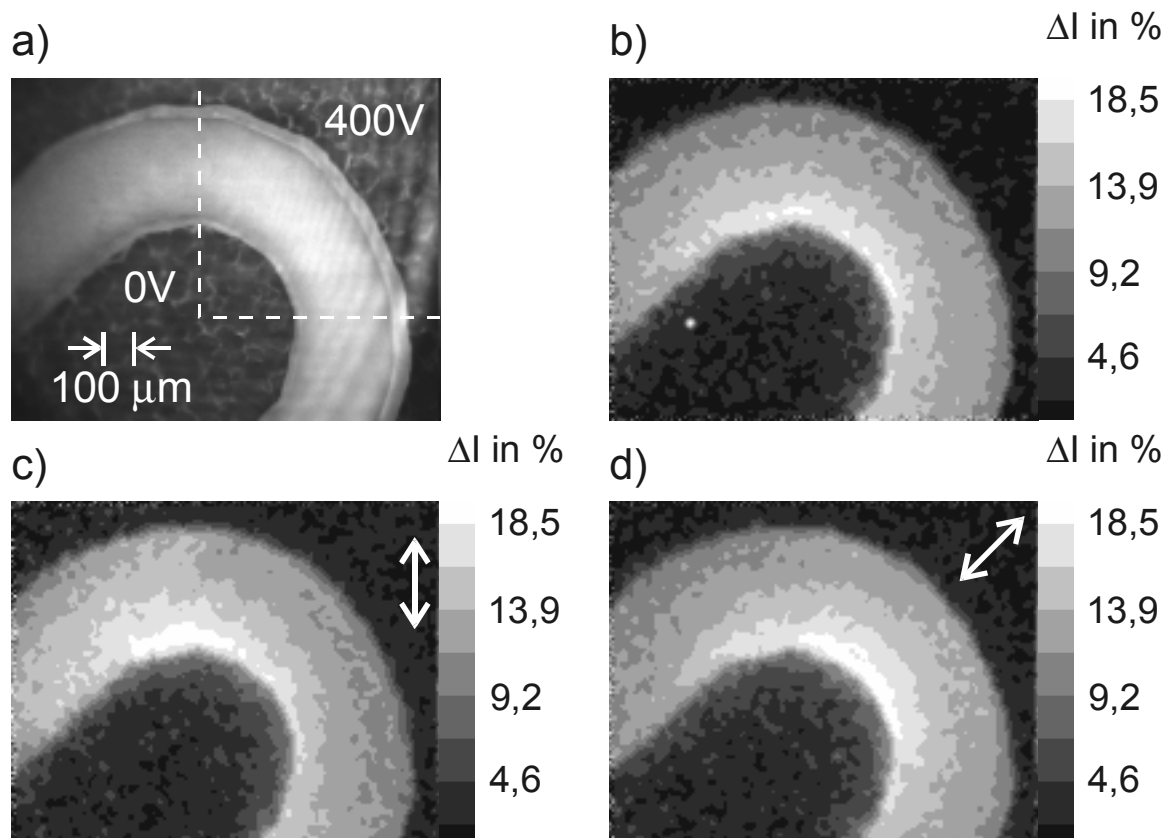
#### **4.3.3. Bestimmung der Feldrichtung: Demonstration auf einem Testobjekt**

Für eine Demonstration des Verfahrens ist es vorteilhaft, die Feldrichtungen auf dem Testobjekt bereits zu kennen, da in diesem Fall die Polarisationsrichtungen des Lasers mit größtem E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs bereits bekannt sind. Von der Fa. curamik electronics GmbH wurde deshalb ein spezielles Testobjekt hergestellt (Bild 4.16a), bei dem dies zumindest für einen Teilbereich erfüllt ist. Dabei handelt es sich um eine metallisierte Keramikträgerplatte, in deren vorderseitiger

Metallisierung ein bogenförmiger Graben geätzt wurde und die Rückseite unmetallisiert blieb. Der Bogen überdeckt einen Winkel von ca.  $180^\circ$ . Legt man nun eine Spannung zwischen den beiden Elektroden an, so kann man zumindest in den mittleren  $90^\circ$  des Bogens ein in etwa rotationssymmetrisches Feld erwarten (weißes Rechteck), dessen Feldstärkebetrag von der inneren zur äußeren Elektrode monoton abfällt und dessen Feldvektoren parallel zur Bauteiloberfläche liegen.

Für die Demonstration bietet es sich an, den bereits vorhandenen Versuchsaufbau zur Bestimmung des Betrags der elektrischen Feldstärke (Bild 4.4) zu verwenden, d. h. die räumliche Auflösung wird mit Hilfe einer CCD-Kamera erzielt. Das Bauteil wurde nun mit einem 9-Aminoacridin dotierten PVB-Film beschichtet. Da 9-Aminoacridin eine schlechte Fluoreszenzquantenausbeute besitzt, war es aufgrund der Empfindlichkeit der Kamera bei der Fluoreszenzbildaufnahme zwingend erforderlich, die gesamte Farbstofffluoreszenz als Meßsignal zu verwenden. Dadurch erhöht sich im Meßsignal der Untergrund, der nicht auf ein elektrisches Feld reagiert, wodurch sich der Unterschied im E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs für die verschiedenen Zwischenwinkel gegenüber einer Detektion auf der ersten vibronischen NPL prozentual verringert (Bild 4.14). Aufgrund der nicht zu vermeidenden inhomogenen Ausleuchtung der Probe, wurde ebenfalls wie bei der Bestimmung des Feldstärkebetrags ein sehr tiefes Loch gebrannt (Laserleistung: 2 mW, Brennzeit: 30 min) so daß eine Normierung auf den relativen Fluoreszenzzuwachs anstelle der Lochtiefe möglich ist [Wi99]. Durch Verwendung des unpolarisierten HeCd-Lasers und über die lange Brennzeit erreicht man, daß die Lochtiefen räumlich und in jeder Polarisationsrichtung in etwa gleich sind.

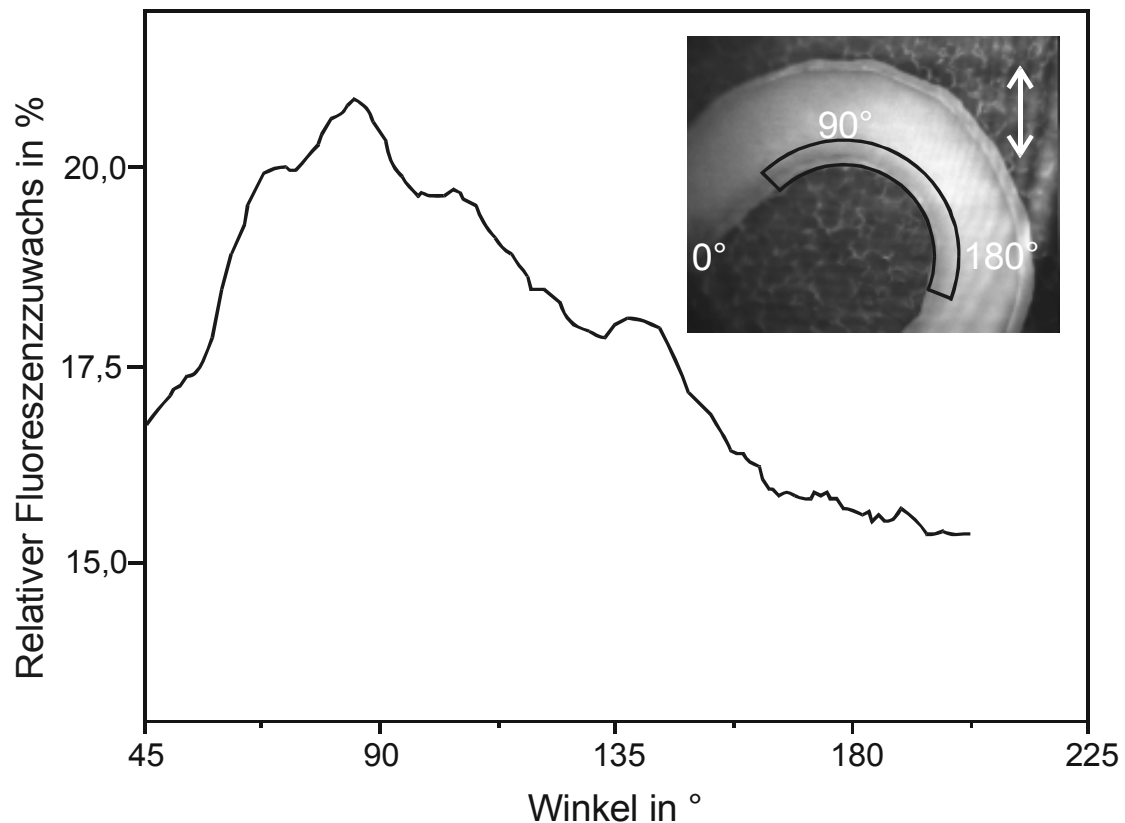
Bild 4.16a zeigt den untersuchten Ausschnitt des Demonstrationsobjekts als Fluoreszenzbild. An diesem Ausschnitt wurde nun der E-Feldinduzierte relative Fluoreszenzzuwachs in Abhängigkeit von der Laserpolarisation bestimmt (Bild 4.16 b-d) [BWG01a][BWG01b]. Bild 4.16b zeigt den Fall, bei dem mit unpolarisiertem Laser gemessen wurde, was einer Messung des Feldstärkebetrags entspricht.



**Bild 4.16:** Demonstration der Realisierbarkeit eines Verfahrens zur Bestimmung der Richtung der elektrischen Feldstärke. (a): Testobjekt (metallisierte Keramikträgerplatte mit einem 180°-Bogen als Graben zwischen den Elektroden, ohne rückseitige Metallisierung) als Fluoreszenzbild. Das Feld in den mittleren 90° des Bogens (weiße Markierung) wird als rotationssymmetrisch angenommen. (b): qualitative Verteilung des Feldstärkebetrags bei 400 V Potentialdifferenz zwischen den Elektroden aufgenommen mit unpolarisiertem Laser. (c), (d): Verifikation der Feldrichtung mit polarisiertem Laser (Laserpolarisation: weißer Doppelpfeil). Die stärkste Zunahme erhält man an der inneren Elektrode in dem Bereich in dem Laserpolarisation und Feldrichtung parallel zueinander stehen.

Den höchsten Feldstärkebetrag findet man an der inneren Elektrode. Man erkennt weiter, daß wie erwartet in den mittleren 90° das Feld in etwa zentrosymmetrisch ist und zur äußeren Elektrode hin abfällt. Bild 4.16c und Bild 4.16d demonstrieren nun, daß mit polarisiertem Laser eine Richtungsbestimmung möglich ist. Die Auswahl der Laserpolarisation wird durch das Einsetzen eines frei drehbaren Glan-Taylor-Polarisators ermöglicht. An den Stellen an denen das Feld in etwa parallel zur Laserpolarisation (weiße Doppelpfeile) steht, ist der Fluoreszenzzuwachs maximal,

was am augenfälligsten an der inneren Elektrode ist (Zentrum des weißen Flecks). Im konkreten Fall wurde also die Feldrichtung an zwei Orten auf dem Bauteil bestimmt.



**Bild 4.17:** Winkelabhängigkeit des relativen E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachses im Bereich der inneren Elektrode für Bild 4.16c. Inset: ringförmiger Mittelungsbereich mit Winkelskala und Angabe der Laserpolarisation. Man beobachtet im Bereich der zentrosymmetrischen Feldverteilung ( $90^\circ$ - $180^\circ$ ) eine kontinuierliche Abnahme von ca. 20% ( $\vec{E}_{\text{lok}} \parallel \vec{E}_{\text{Laser}}$ ) auf ca. 15% ( $\vec{E}_{\text{lok}}$  senkrecht  $\vec{E}_{\text{Laser}}$ ).

Wie genau sich nach dem jetzigen Stand der Methode die Richtung des elektrischen Felds angeben lässt, lässt sich ebenfalls aus diesen Messungen entnehmen. Dazu wurde für die in Bild 4.16c gezeigte Messung im Bereich der inneren Elektrode (vgl. Bild 4.17 Inset) der E-Feldinduzierte Fluoreszenzzuwachs über einen schmalen Kreisring in radialer Richtung gemittelt. Trägt man dies über den zugehörigen Winkel auf, so erhält man den in Bild 4.17 gezeigten Verlauf. Der Bereich in dem das elektrische Feld ungefähr zentrosymmetrisch ist, liegt zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$ . Das Maximum der Verteilung liegt bei ca.  $90^\circ$  und lässt sich auf etwa  $\pm 5^\circ$  festlegen. Der Zuwachs reduziert sich von etwas mehr als 20% mit zunehmenden Winkel bis auf ca.

15% bei 180 Grad. Das Maximum dieser Verteilung liegt aber nicht exakt bei 90°, was auf eine etwaige leichte Drehung der Laserpolarisation durch den letzten Umlenkspiegel zurückzuführen ist. Man erkennt weiter hin, daß der Unterschied zwischen paralleler und senkrechter Richtung nur etwa 5% beträgt. Der geringe Unterschied im Vergleich zu Bild 4.14 liegt nicht etwa in einer zu niedrigen Probenspannung begründet, bei der man sich im unteren Bereich der Kurvenschar in Bild 4.15 bewegen würde, sondern daran, daß auf den Fluoreszenzzuwachs normiert und die gesamte Farbstofffluoreszenz als Meßsignal verwendet wird. Dadurch erhöht sich der Untergrundanteil der nicht auf das elektrische Feld reagiert stark, wodurch sich der Unterschied gegenüber einer Detektion auf der ersten vibronischen NPL deutlich verringert (vgl. Bild 2.7).

## **4.4. Diskussion und Ausblick**

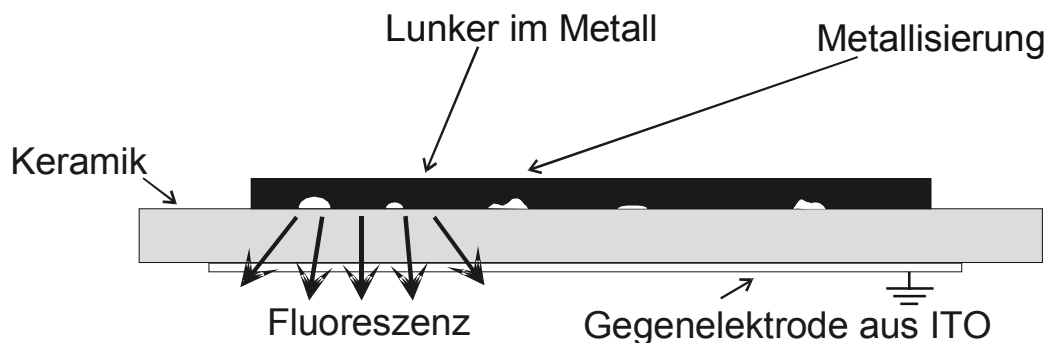
### **4.4.1. Entwicklungspotential**

Die Messungen der elektrischen Feldverteilung an Problemstellen von metallisierten Keramikträgerplatten haben gezeigt, daß an sog. angeschnittenen Lunkern hohe elektrische Felder auftreten können. Wie Untersuchungen des Metall-Keramik-Interface dieser Bauteile mittels Ultraschallmikroskopie zeigen [Wu96], liegen jedoch die meisten Lunker vollständig im Metall (vgl. Bild 4.18). Für eine Charakterisierung dieser Lunker wäre es von Interesse, die dort auftretenden Feldstärken zu kennen. Sehr wahrscheinlich sind an diesen Lunkern noch höhere Feldstärken zu erwarten, da diese durch die Ätzflüssigkeit nicht geglättet werden können. Wie die Feldstärke an diesen Lunkern gemessen werden könnte soll in a) vorgestellt werden. Weiterhin besteht Potential die Verfahren auf halbleitende und mikroelektronische Bauelemente auszudehnen. Da im Fall von Halbleitermaterial bei der bisher eingesetzten tiefen Temperatur (z. B. 1,5 K) der Halbleiter zum Isolator wird, muß für praxisnahe Untersuchungen die Meßtemperatur zumindest bis auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs erhöht werden. Daher können organische Moleküle nicht als „E-Feldsonden“ verwendet werden, sondern es müssen anorganische Lochbrenn-Systeme verwendet werden (siehe b). Im Fall von mikroelektronischen Bauelemente muß außerdem das räumliche Auflösungsvermögen in den subµm-Bereich gesteigert werden, was ebenfalls in b) diskutiert werden soll.

#### **a) Messung im Substrat**

Die Messung an abgeschlossenen, an der Grenzfläche zwischen Metall und Keramik liegenden, Lunkern wird durch die Tatsache ermöglicht, daß die verwendeten Keramiksubstrate transparent sind und daß insbesondere an bestimmten Störstellen

in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  spektrales Lochbrennen möglich ist. Unter Verwendung einer bereits kommerziell erhältlichen besonders dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik (ca.  $250\text{ }\mu\text{m}$ ) und einer transparenten Gegenelektrode aus Indium-Zinn-Oxid (auf einer Quarzglasscheibe) anstelle der rückseitigen Metallelektrode sollte die Messung der Feldstärke an diesen Lunkern, die vorher mittels Ultraschallmikroskopie geortet wurden, möglich sein (vgl. Bild 4.18). Die an den Lunkern auftretende E-Feldinduzierte Fluoreszenzüberhöhung der Störstelle kann somit durch das Substrat hindurch beobachtet werden.



**Bild 4.18:** Vorgehensweise bei Messung der elektrischen Feldstärke zur Charakterisierung an im Metall liegenden Lunkern, die mittels Ultraschallmikroskopie geortet wurden. In der Keramik befinden sich entweder Farbzentren oder dotierte Metallionen, an denen spektrales Lochbrennen möglich ist. Die Gegenelektrode besteht aus einer transparenten Elektrode aus Indium-Zinn-Oxid (auf Glas). Der E-Feldeffekt führt an den Lunker zu einer überhöhten Fluoreszenz, die durch das transparente Substrat beobachtet werden könnte.

Der Unterschied zum bisherigen Vorgehen besteht also darin, daß keine zusätzliche Sensorschicht aufgetragen werden muß, sondern die Keramik selbst als Sensormaterial eingesetzt wird. Dafür können z. B. im Inneren des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiksubstrats Farbzentren, die den Effekt des stabilen spektralen Lochbrennens zeigen und deren E-Feldeffekt bekannt ist [Ba96][BBM95], erzeugt werden. Bei diesen Farbzentren mit NPLn vom ultravioletten bis im nahen infraroten Spektralbereich handelt es sich um Defekte und Defektaggregate, die durch Teilchenbestrahlung (z. B. Neutronen) und teilweise durch anschließendes Tempern in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einkristallen erzeugt wurden [Att92][Ba96]. Besonders geeignet ist ein Farbzentrum mit NPL bei  $756\text{ nm}$ , da nach bisherigen Untersuchungen dessen E-Feldeffekt zum einen nur eine Lochverbreiterung im Gegensatz zu der in anderen kristallinen Systemen häufig gefunden Lochaufspaltung (2.4.3) aufweist, und zum anderen einen relativ hohen  $\bar{\beta}_b$ -Wert ( $50\text{ MHz}\cdot\text{kV/cm}$ ) [Ba96] in der Größenordnung von Perylen in PVB ( $\bar{\beta}_b = 80\text{ MHz}\cdot\text{kV/cm}$ ) besitzt.

Ein alternative Möglichkeit besteht in der gezielten Dotierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiks substrats mit fluoreszierenden Metallionen (z. B.  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), an denen ebenfalls stabiles spektrales Lochbrennen möglich ist [ML86][FKKZ98][FKZ96]. Die Stärke des E-Feldeffekts dieser Störstellen wurde allerdings noch nicht untersucht.

### **b) Anwendung der Verfahren auf halbleitende Bauelemente**

Die bisherigen Methoden zur E-Feldmessung (2.6) sind auf verschiedene halbleitenden Bauelementen nicht anwendbar. So ist es z. B. ein ungelöstes Problem, die Feldverteilung an den Berandungen leistungselektronischer Bauteile wie z. B. Feldeffekt-Transistoren für Hochvolt IC's zu bestimmen. Insbesondere ist die Feldverteilung an sog. Felddringstrukturen, die zur Verbesserung der Sperrfähigkeit planarer pn-Übergänge dienen, ungeklärt [Tü01]. Die einzige Informationsquelle waren bisher Computersimulationen [YIL91].

Wie sich unser Verfahren auch auf diese Bauteile übertragen ließe, soll im nachfolgenden diskutiert werden. Dabei ist zu beachten, daß halbleitende Bauelemente bei Tieftemperatur zu Isolatoren werden. D. h. die Messung der elektrischen Feldstärke kann sinnvoller Weise nur bei höherer Temperatur durchgeführt werden. Als Sensormaterial kommen deshalb nicht wie bisher organische Lochbrennsysteme in Frage, sondern es müssen anorganische wie z.B. Gläser dotiert mit Selten-Erd-Ionen oder Farbzentren in Diamant eingesetzt werden, bei denen Lochbrennen auch bei höherer Temperatur möglich ist. Dieses Material könnte in Form von mikrokristallinem Pulver eingebettet in eine Polymermatrix als dünner Film auf das Bauelement aufgebracht werden.

Aufgrund bisheriger Untersuchungen scheinen bestimmte Defektaggregate in Diamant, die durch Teilchenbestrahlung und zum Teil durch anschließendes Tempern erzeugt wurden, besonders gut dafür geeignet zu sein [Ba96]. Diese Defektaggregate in Diamant wiesen Nullphononlinien im nahen infraroten Spektralbereich auf, die sich für spektrales Lochbrennen eignen, und außerdem einen hohen elektrischen Feldeffekt zeigen [BOSB93][Ba96][BASB92]. Spektrale Löcher in den Nullphononlinien bei 774 nm und 813 nm wiesen Aufspaltungskoeffizienten von ca. 6 GHz/(kV/cm) auf [Ba96]. Diese Nullphononlinien konnten insbesondere auch in Diamant durch Elektronenbestrahlung erzeugt werden [IA99]. Gläser dotiert mit Selten-Erd-Ionen wären ebenfalls mögliche Kandidaten, jedoch besitzen spektrale Löcher in diesen Materialien einen um ca. einen Faktor 100 geringeren E-Feldeffekt (vgl. [BBB97]).

Die Steigerung des Auflösungsvermögens z. B. zur Untersuchung der Feldverteilung an Leiterbahnstrukturen mikroelektronischer Bauteile kann durch neuere technische Entwicklungen auf dem Gebiet der Mikroskopie einhergehend mit einer Verringerung



der Dicke des Sensorfilms erreicht werden. So werden mit den besten kommerziell erhältlichen konfokalen Mikroskopen Auflösungen von besser  $0,5\ \mu\text{m}$  und mit sog. optischen Nahfeldmikroskopen (SNOM) sogar um  $0,1\ \mu\text{m}$  erreicht. Um ein solches Auflösungsvermögen auch bei der E-Feldmessungen zu erreichen, muß natürlich auch die Schichtdicke möglichst geringer als das Auflösungsvermögen sein. Im Extremfall müßten monomolekulare Filme sog. Langmuir-Blodgett-Filme [BRG82] oder adsorbierte Farbstoffmoleküle [BSM85] verwendet werden. Allerdings müßte dabei, insbesondere bei Verwendung organischer Lochbrennsysteme und eines SNOMs, die Apparatur wegen des notwendigen geringen Abstands von Glasfaserspitze zu Probenoberfläche in den Kryostaten mit eingebaut werden. Wünschenswert wäre natürlich, eine hohe Ortsauflösung auch bei höherer Temperatur zu erreichen, was durch Kombination von extrem dünnen Filmen mit den Lochbrenneigenschaften von Diamant erreicht werden könnte.

#### **4.4.2. Physikalische Ursache des E-Feldeffekts des Farbstoffs Perylen**

Die Messung der Verteilung des Betrags der elektrischen Feldstärke (4.2) beruht auf dem E-Feldeffekt des unpolaren Farbstoffs Perylen. Im nachfolgenden soll eine Erklärung für die physikalische Ursache des E-Feldeffekts dieses Farbstoffs gegeben werden, indem der E-Feldeffekt analog zum Modell für polare Farbstoffmoleküle (2.5.1) auf eine Asymmetrie in den lokalen Bindungspolarisierbarkeiten zurückgeführt wird [HBW99][WBB99b].

Im Modell für polare Farbstoffmoleküle führt ein äußeres elektrisches Feld aufgrund unterschiedlicher Bindungspolarisierbarkeiten, die wegen des chemischen Aufbaus des Moleküls gegeben sind, zu einer Längenänderung des  $\pi$ -Elektronensystems und damit zu einer Verschiebung des optischen Übergangs. Bei unpolaren Molekülen ist dagegen die Wechselwirkung mit der Matrix an den sog. Kontaktstellen entscheidend (2.5.2). Unsere Modellvorstellung ist nun, daß an der Kontaktstelle mit der Matrix die Bindungspolarisierbarkeit der betreffenden konjugierten Doppelbindung ( $\pi$ -Bindung) des Farbstoffmoleküls reduziert wird, was sich anschaulich durch eine stärkere Lokalisierung der zu einer  $\pi$ -Bindung gehörigen Ladung aufgrund der intramolekularen Wechselwirkung verstehen läßt (vgl. Bild 4.20 und Bild A.1). Da sich dann die  $\pi$ -Bindungen des Farbstoffmoleküls in ihren Bindungspolarisierbarkeiten unterscheiden, kann ein äußeres Feld die Länge des  $\pi$ -Elektronensystems verändern und den optischen Übergang verschieben.

Bei der Untersuchung des E-Feldeffekts in der Shpol'skii-Matrix n-Heptan zeigte sich, daß vor allem randständige Kontaktstellen einen hohen E-Feldeffekt hervorrufen (2.5.2, [Ba91]). Die Stärke des E-Feldeffekts hängt aber auch von der Stärke der Wechselwirkung mit der Matrix ab. So ergibt sich z.B. in den polaren

Matrizen PVB und Metaborsäure aufgrund der zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkung durch die stark polaren OH-Gruppen ein wesentlich höherer Effekt als in der unpolaren Shpol'skii-Matrix n-Heptan (siehe 2.5.2, [Ba91]), in der die vdW-Wechselwirkung dominiert. Im Fall der vdW-Wechselwirkung läßt sich die Stärke der Wechselwirkung zwischen einem Perylen Molekül und einem Matrixmolekül durch spektroskopische Untersuchungen an vdW-Komplexmolekülen von Perylen mit n-Alkanen oder Edelgasatomen abschätzen [ST84][DT85][BDBT87] [KOPS87][Le84]. So läßt sich aus der Frequenz sog. vdW-Schwingungen, bei der die aneinander gebundenen Moleküle gegeneinander schwingen, oder aus der Dissoziationsenergie des Komplexes eine Kraftkonstante  $k_{vdW}$  bestimmen (A.2), die als Maß für die Stärke der Wechselwirkung dient. Es ergibt sich z. B. aus der Frequenz der sog. vdW-z-Schwingung ( $\nu_z=47,2 \text{ cm}^{-1}$ [Le84]) von Perylen mit einem Argonatome, das über dem zentralen Ring angelagert ist und eine Schwingung aus der Perylenebene heraus ausführt, eine Kraftkonstante von  $k_{vdW}=4,5 \text{ N/m}$ , die in etwa mit der aus der Dissoziationsenergie ( $600 \text{ cm}^{-1}$ [DT85]) bestimmten Kraftkonstante von  $k_{vdW}=7,3 \text{ N/m}$  übereinstimmt (Tabelle A.2). Die vdW-Wechselwirkung von Perylen mit einer C-H-Gruppe kann aus der Dissoziationsenergie des vdW-Komplex von Perylen mit einem Methanmolekül ( $900 \text{ cm}^{-1}$ [DT85]) abgeschätzt werden. Das Methanmolekül sitzt ebenfalls über dem zentralen Ring, wobei eine C-H-Gruppe direkt ins Zentrum des zentralen Ringes zeigt (vgl. Bild 2.17). Die zugehörige Kraftkonstante ergibt sich zu  $k_{vdW}=11,3 \text{ N/m}$  (Tabelle A.2).

Um zu klären, ob diese Wechselwirkung ausreicht die lokale Bindungspolarisierbarkeit so weit zu reduzieren, daß ein den experimentellen Ergebnissen entsprechender E-Feldeffekt entsteht, muß zunächst ein Zusammenhang zwischen der Reduktion einer lokalen Bindungspolarisierbarkeit und der Größe des E-Feldeffekts hergestellt werden. Unter der stark vereinfachenden Annahme, daß in einer Matrix nur *eine* randständige Kontaktstelle den Hauptbeitrag zum E-Feldeffekt liefert, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der matrixinduzierten Änderung der Bindungspolarisierbarkeit einer Bindung in Feldrichtung  $\Delta b_{||}=b_{||}-b_{||}^0$  ( $b_{||}$  Bindungspolarisierbarkeit ohne Wechselwirkung,  $b_{||}^0$  mit Wechselwirkung) und der Stärke des E-Feldeffekts (A.3).

Als Maß für die Stärke des E-Feldeffekts dient der  $\beta$ -Wert, der die Frequenzverschiebung pro Feldstärkeeinheit beschreibt. Der  $\beta$ -Wert läßt sich also als Funktion von  $\Delta b_{||}$  angeben (A.3):

$$\beta = \Delta b_{||} \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot N_{\pi} \cdot \nu^{3/2}}{\sqrt{\frac{h \cdot (Z_{\pi} + 1)}{8m}} \cdot e} \quad (4.6)$$

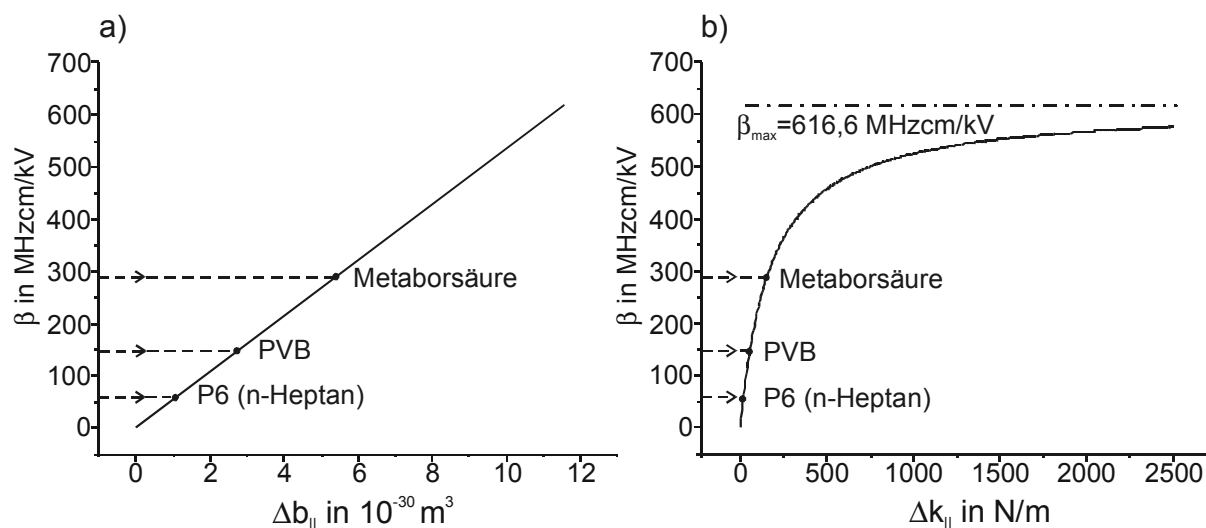
Dabei bezeichnet  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $Z_\pi$  die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen (Perylen:  $Z_\pi=20$ ),  $N_\pi$  die Anzahl der  $\pi$ -Bindungen (Perylen:  $N_\pi=24$ ),  $\nu$  die Frequenz des optischen Übergangs,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Elektronenmasse und  $e$  die Elementarladung.

Die Reduktion der lokalen Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung kann andererseits auch als eine durch die Wechselwirkung erhöhte Kraftkonstante  $k_{||}^l = k_{||} + \Delta k_{||}$  aufgefaßt werden (A.3), die die rücktreibende Kraft zwischen den durch das elektrische Feld getrennten positiven und negativen Ladungsschwerpunkt beschreibt ( $k_{||}$  Kraftkonstante ohne Wechselwirkung,  $k_{||}^l$  mit Wechselwirkung). Da sich  $\Delta b_{||}$  als Funktion von  $\Delta k_{||}$  ausdrücken läßt (Gleichung A.20), kann  $\beta$  auch als Funktion von  $\Delta k_{||}$  angegeben werden. Setzt man diesen Ausdruck und die Werte der anderen bekannten Größen in Gleichung 4.6 ein, wobei für  $\nu$  die einer typischen Brennwellenlänge von 444 nm entsprechende Frequenz von  $6,75 \cdot 10^{14}$  Hz gewählt wurde, so erhält man für die Stärke des E-Feldeffekts als Funktion von  $\Delta k_{||}$  (A.3):

$$\beta = 616,6 \cdot \left( \frac{1}{1 + \frac{k_{||}}{\Delta k_{||}}} \right) \frac{\text{MHz} \cdot \text{cm}}{\text{kV}} \quad (4.7)$$

$\beta$  läßt sich also als Funktion von  $\Delta b_{||}$  bzw.  $\Delta k_{||}$  darstellen (Bild 4.19). Man beobachtet mit größer werdender Wechselwirkung einen Anstieg bis zum Maximalwert  $\beta_{\max}$  von ca. 617 MHz·cm/kV, was dem Extremfall einer durch die Wechselwirkung vollkommen unpolarisierbaren Bindung entsprechen würde. Mit eingezeichnet sind ein experimentell bestimmter  $\beta$ -Wert für Perylen in der Shpol'skii-Matrix n-Heptan (Photoproduktlinie  $P_6$  mit höchster Brenneffizienz, [Att92]) als Beispiel für ein System, bei dem die vdW-Wechselwirkung entscheidend ist und die  $\beta$ -Werte für Perylen in den amorphen polaren Matrizen PVB und Metaborsäure als Beispiel für Systeme, bei denen sich durch die zusätzliche Coulomb-Wechselwirkung höhere Effekte ergeben.

Diese Modellvorstellung ermöglicht nun umgekehrt unter der Voraussetzung, daß nur eine randständige Kontaktstelle den Hauptbeitrag zum E-Feldeffekt liefert, aus der Größe des E-Feldeffekts auf die matrixspezifischen Werte von  $\Delta k_{||}$  bzw.  $\Delta b_{||}$  zurück zu rechnen. Für den Fall der Photoproduktlinie  $P_6$  von Perylen in n-Heptan scheint diese Voraussetzung erfüllt zu sein (vgl. 2.5.2), da diese Photoproduktlinie diejenige mit höchster Brenneffizienz ist und gleichzeitig einen hohen E-Feldeffekt ( $\bar{\beta}_s$  ca.  $54 \pm 11$  MHz·cm/kV) besitzt, der um einen Faktor 5 größer als in der ursprünglichen Einbaulage ist [Ba91].



**Bild 4.19:** Aus dem Modell folgender Zusammenhang zwischen der Stärke des E-Feldeffekts  $\beta$  des unpolaren Farbstoffs Perylen und der matrixinduzierten Reduktion der Bindungspolarisierbarkeit einer  $\pi$ -Bindung in Feldrichtung  $\Delta b_{||}$  (a) bzw. der zur reduzierten Bindungspolarisierbarkeit gehörigen zusätzlichen Kraftkonstanten  $\Delta k_{||}$  (b). Mit zunehmender Stärke der Wechselwirkung nimmt die Bindungspolarisierbarkeit ab und damit nehmen  $\Delta b_{||}$ ,  $\Delta k_{||}$  und die Größe des E-Feldeffekts zu. Der theoretische Grenzwert  $\beta_{\text{max}}$  ergibt sich für den Fall, daß die Bindungspolarisierbarkeit  $b_{||}^{\perp}$  in Feldrichtung 0 ist. In die Grafik mit eingezeichnet sind die experimentell bestimmten  $\beta$ -Werte für drei verschiedene Matrizen. (Erläuterung siehe Text).

Außerdem ist für dieses System die geometrische Lage von Perylen im n-Heptankristall zur beim Experiment vorliegenden Feldrichtung bekannt. Die Berechnung von  $\Delta b_{||}$  bzw.  $\Delta k_{||}$  für diese Photoproduktlinie ist in Anhang A.4 zu finden und ergibt eine durch die vdW-Wechselwirkung mit einer CH-Gruppe induzierte Reduktion von  $b_{||}$  um  $\Delta b_{||} = 1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  bzw. eine Erhöhung der Kraftkonstante  $k_{||}$  um  $\Delta k_{||} = 16 \pm 4 \text{ N/m}$ . Den Einfluß der vdW-Wechselwirkung kann man also durch Einführung einer zusätzlichen „Feder“ mit einer Kraftkonstanten von ca. 16 N/m beschreiben. Man erkennt, daß diese aus dem Modell bestimmte Kraftkonstante  $\Delta k_{||}$  in der selben Größenordnung wie die aus der Spektroskopie an vdW-Komplexmolekülen folgende liegt (Tabelle A.2). Die Stärke der vdW-Wechselwirkung reicht also aus, um den in n-Heptan und anderen unpolaren Matrizen gemessenen E-Feldeffekt [Ba91] zu erzeugen.

In den polaren amorphen Matrizen PVB bzw. Metaborsäure findet man einen wesentlich höheren E-Feldeffekt als in der unpolaren Matrix n-Heptan [Ba91]. Bei

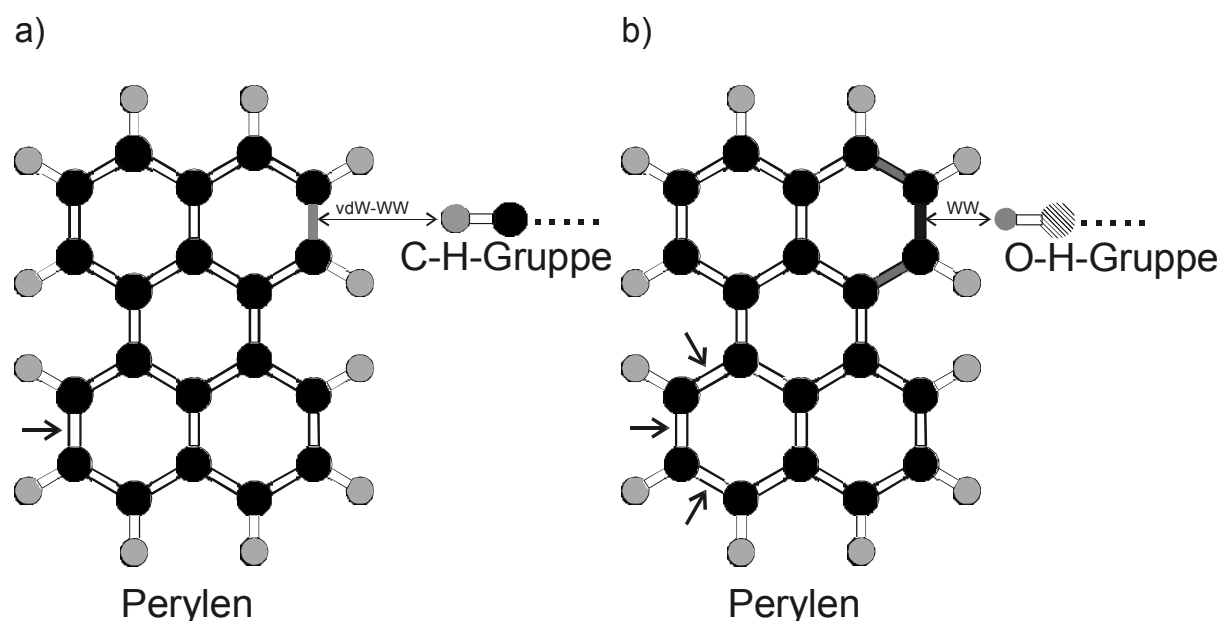
einem Vergleich des E-Feldeffekts in diesen amorphen polaren Matrizen mit dem Effekt in der kristallinen unpolaren Matrix n-Heptan muß berücksichtigt werden, daß die Perylenmoleküle in diesen Matrizen viele unterschiedliche mikroskopische Umgebungen und beliebige Orientierungen zum äußeren Feld besitzen (2.4.2). D.h. die E-Feldinduzierten Frequenzverschiebungen und damit  $\beta$ -Werte der einzelnen Moleküle sind breit verteilt. Der experimentell bestimmte  $\bar{\beta}_b$ -Wert ist eine Mittelung über all diese Orientierungen und Mikroumgebungen. Unter der Annahme, daß die molekularen Frequenzverschiebungen  $\Delta\nu_{\text{mol}}(E_{\text{lok}})$  eine gaußförmige Verteilung aufweisen, läßt sich für die wahrscheinlichste Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{\text{mol}}$  ein  $\beta$ -Wert angeben, der über einen Korrekturfaktor mit dem mittleren  $\bar{\beta}_b$ -Wert im Zusammenhang steht:

$$\beta = \bar{\beta}_b \cdot \eta_H \quad (4.8)$$

Für den Fall von Perylen beträgt  $\eta_H=2,311$  [Ma86].

Diese aus den  $\bar{\beta}_b$ -Werten bestimmten wahrscheinlichsten  $\beta$ -Werte werden in Bild 4.19 mit dem  $\beta$ -Wert der Photoproduktlinie  $P_6$  in n-Heptan verglichen und liegen ca. einen Faktor 3 (PVB) bzw. ca. einen Faktor 6 (Metaborsäure) höher als dieser. Die Ursache dafür ist in der zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkung durch die in diesen Matrizen vorhandenen stark polaren OH-Gruppen zu sehen. Die Stärke dieser zusätzlichen Wechselwirkung ist ebenfalls aus der Spektroskopie an vdW-Komplexen bekannt und äußert sich z. B. in einer um ca. 40% erhöhten Dissoziationsenergie eines Ethanol-Perylen-vdW-Komplexes gegenüber eines Ethan-Perylen-vdW-Komplexes [KOPS87] oder in einer Erhöhung der Ionisationsenergie des Perylenmoleküls um ca.  $900 \text{ cm}^{-1}$  in einem Methanol-Perylen-vdW-Komplex gegenüber der Ionisationsenergie eines freien Perylenmoleküls [PT98].

Für die Erhöhung des E-Feldeffekts ist neben der Stärke auch die längere Reichweite der zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkung verantwortlich. Zum einen kann eine OH-Gruppe aufgrund des geringeren vdW-Radiuses [THU00a][THU00b] noch näher als eine CH-Gruppe an eine  $\pi$ -Bindung heranrücken, wodurch deren Bindungspolarisierbarkeit aufgrund des hohen elektrischen Nahfelds der OH-Gruppe noch stärker reduziert wird, zum anderen werden durch die längere Reichweite des Nahfelds des OH-Dipols auch weiter weg liegende  $\pi$ -Bindungen beeinflusst. Dadurch wird eine stärkere Asymmetrie in den Bindungspolarisierbarkeiten induziert, was den Effekt zusätzlich erhöht. Wie es zu dieser zusätzlichen Asymmetrie kommt, soll anhand der schematischen Zeichnung in Bild 4.20 verdeutlicht werden.



**Bild 4.20:** Schematische Darstellung zur Veranschaulichung des erhöhten E-Feldeffekts von Perylen in polaren Matrizen. Im Gegensatz zu der kurzreichweitigen vdW-Wechselwirkung in unpolaren Matrizen (z. B. durch eine CH-Gruppe) (a) ändert die stärkere und langreichweitigere Coulomb-Wechselwirkung einer OH-Gruppe (b) die lokale Bindungspolarisierbarkeit stärker (schwarz gezeichnet) und wirkt auch zumindest bei den übernächst liegenden Bindungen (grau gezeichnet), wodurch eine größere Asymmetrie entsteht. Die E-Feldinduzierte Längenänderung des  $\pi$ -Elektronensystems setzt sich in diesem Fall aus mehreren Verschiebungsdifferenzen zwischen unbeeinflussten (Pfeile) und beeinflussten (dunkel gezeichnet) Bindungen zusammen und verschiebt den optischen Übergang dadurch stärker.

Im Fall der CH-Gruppe (Bild 4.20a) wird aufgrund der kurzreichweitigen  $r^{-6}$ -Abhängigkeit der vdW-Wechselwirkung im wesentlichen nur eine  $\pi$ -Bindung beeinflusst (grau gezeichnet). Der E-Feldeffekt ergibt sich aus den unterschiedlichen Verschiebungen einer unbeeinflussten  $\pi$ -Bindung (mit Pfeil markiert) gegenüber einer beeinflussten (vgl. Modell in A.3). Im Fall der OH-Gruppe ist einmal die Wechselwirkung mit der im Kontakt stehenden  $\pi$ -Bindung größer (schwarze Bindung) und zweitens werden zumindest auch die übernächst liegenden Bindungen beeinflusst (graue Bindungen). Dies hat zur Folge, daß sich nun mehrere unterschiedliche E-Feldinduzierte Verschiebungsdifferenzen (im Beispiel drei) addieren und damit ein wesentlich größerer Effekt entsteht. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die  $\Delta b_{||}$ -Werte für die Matrizen PVB und Metaborsäure, die nach dem Modell in A.3 bestimmt wurden

(Tabelle A.3), als obere Schranke zu sehen sind. Denn in diesem Modell wurde der Effekt auf eine geänderte lokale Bindungspolarisierbarkeit zurückgeführt. Diesen oberen  $\Delta b_{||}$ -Werten entspräche eine prozentuale Reduktion der Bindungspolarisierbarkeit  $b_{||}$  für PVB von  $30 \pm 6$  % und für Metaborsäure von  $59 \pm 12$  % (Tabelle A.3). Im Gegensatz zur vdW-Wechselwirkung kann dieses Ergebnis nicht mit Untersuchungen an Komplexmolekülen verglichen werden, da keine geeigneten Literaturdaten über spektroskopischen Untersuchungen an Komplexmolekülen von Perylen mit polaren Molekülen vorlagen, die zur Berechnung der entsprechenden Kraftkonstanten nötig wären.

## 5. Zusammenfassung

In der Arbeit wurde ein neuartiges bildgebendes Verfahren zur optischen Sensorik der elektrischen Feldstärke entwickelt, das auf der Laserspektroskopischen Methode des stabilen spektralen Lochbrennens beruht. Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung von elektrischen Feldern auf metallisierten Keramikträgerplatten, die Teil von Leistungselektronikbauelementen sind, eingesetzt. Bei dieser Methode wird das Polymer Polyvinylbutyral dotiert mit dem unpolaren Farbstoff Perylen oder mit dem polaren Farbstoff 9-Aminoacridin als Sensormaterial verwendet. Der elektrische Feldeffekt von stabilen spektralen Löchern im System Perylen/Polyvinylbutyral hängt allein vom Betrag des elektrischen Felds ab und wurde dazu benutzt, die Verteilung des Betrags der elektrischen Feldstärke zu vermessen.

Dazu wurde ein experimenteller Aufbau zur räumlich aufgelösten Messung der E-Feldinduzierten Änderung der Absorption im Lochzentrum von spektralen Löchern erstellt. Zur Detektion wird mit einem HeCd-Laser die Farbstofffluoreszenz im Lochzentrum angeregt und die gesamte Fluoreszenz, die zur Absorption proportional ist, als Meßsignal verwendet. Zur Aufnahme von Fluoreszenzbildern wurde eine gekühlte CCD-Kamera mit einem Telemikroskop als Objektiv eingesetzt. Aus dem pixelweisen Vergleich zweier Bilder (ohne und mit angelegtem E-Feld), der mit Hilfe einer Software durchgeführt wird, kann aus dem relativen E-Feldinduzierten Fluoreszenzzuwachs die Feldstärke ermittelt werden. Der relative E-Feldinduzierte Fluoreszenzzuwachs wurde mittels einer vorher durchgeführten Eichmessung, die an einer sich in einem bekannten homogenen elektrischen Feld befindenden Probe erfolgte, in einen Feldstärkebetrag umgerechnet.

Mit diesem Verfahren wurde nun die Feldstärkeverteilung an Defekten an der Metallisierungskante bestimmt, und dadurch Problemstellen mit lokal erhöhter Feldstärke ausfindig gemacht. Mit unseren Messungen konnte gezeigt werden, daß die höchste elektrische Feldstärke an einem höhlenartigen Defekt am Fuß der Metallisierungskante, den sog. angeschnittenen Lunkern, auftritt. Durch Variation der Beobachtungsrichtung gelang es an einem speziellen Lunker die Problemstelle genauer zu orten. So wurde im Inneren des Lunkers ein Feldstärkewert gefunden, der ca. 15% höher als der Durchschnittswert im übrigen Bereich am Fuß der Metallisierungskante war. Der im Lunker gemessene Wert hängt dabei mit dem räumlichen Auflösungsvermögen des Verfahrens, das im wesentlichen durch die optischen Eigenschaften des Keramiksubstrats und die Bildglättung auf ca. 20 µm begrenzt ist, zusammen.



An einer Defektstruktur an Bauteilen mit sog. Dimples-Design, bei dem die Metallisierungskante eine briefmarkenähnliche Strukturierung aufweist, war selbst an sehr scharfen Spitzen die Feldstärke nicht höher als im übrigen Bereich der Metallisierungskante. Dieses Ergebnis ist besonders für einen am Projekt beteiligten Industriepartner von Interesse, da bisher von sehr hohen Feldstärken an dieser Problemstelle ausgegangen wurde.

Zusätzlich wurde die Grundlage für ein weiteres Verfahren geschaffen, bei dem es möglich ist, unter Verwendung eines polarisierten Lasers und des polaren Farbstoffs 9-Aminoacridin in PVB neben dem Betrag auch die Richtung des elektrischen Felds zu bestimmen. Dazu wurde mit Hilfe eines durchstimmbaren schmalbandigen, d. h. auf einer longitudinalen Mode laufenden, Dauerstrich-Farbstoff-Ringlasers schmalbandige spektrale Löcher (ca. 1-3 GHz) in den inhomogen verbreiteten rein elektronischen  $S_1$ - $S_0$ -Übergang von 9-Aminoacridin gebrannt. Anschließend wurde die Änderung der Lochprofile in Abhängigkeit vom Betrag eines äußeren elektrischen Felds und vom Winkel zwischen Feldstärkevektor und Laserpolarisation spektral vermessen, indem die Frequenz des Lasers in einem 30 GHz-Bereich durchgestimmt wurde. Aus diesen Messungen ergab sich, daß aus dem E-Feldinduzierten Absorptionszuwachs nur im Lochzentrum die Richtungsabhängigkeit von elektrischen Feldern bestimmt werden kann. Für die Demonstration eines praktikablen Verfahrens konnte dadurch anstelle des Ringlasers ein mit fester Frequenz arbeitender HeCd-Laser eingesetzt werden. Die Machbarkeit insbesondere auch eines bildgebenden Verfahrens wurde an einem speziellen Testobjekt mit zentrosymmetrischer Feldverteilung unter Verwendung einer CCD-Kamera demonstriert, indem die Feldrichtung für zwei Stellen auf dem Objekt verifiziert wurde.

Für die Erklärung der physikalischen Ursache des E-Feldeffekts des unpolaren Farbstoffs Perylen wurde ein Modell erweitert, das ursprünglich für polare Farbstoffmoleküle entwickelt wurde. Dieses Modell beruht auf der einfachen quantenmechanischen Beschreibung des  $\pi$ -Elektronensystems des Farbstoffmoleküls als ein System von freien Elektronen in einem Kastenpotential. Aufgrund einer Asymmetrie der lokalen Bindungspolarisierbarkeit an verschiedenen Stellen des  $\pi$ -Elektronensystems kann ein äußeres Feld eine Längenänderung des Kastenpotentials erzeugen und somit die Frequenz des optischen Übergangs verschieben. Der entscheidende Punkt im Modell für das unpolare, vollständig symmetrische Perylen ist nun, daß die Asymmetrie der lokalen Bindungspolarisierbarkeiten durch die verschiedenartigen Wechselwirkungen der Matrix mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs hervorgerufen wird. Bei der Wechselwirkung mit unpolaren Matrixmolekülen ist die schwache, kurzreichweitige

van-der-Waalssche Anziehungskraft entscheidend, bei polaren Matrixmolekülen die starke, relativ langreichweitige Coulomb-Kraft. Die auf das  $\pi$ -Elektronensystem wirkenden, lokal unterschiedlichen Kräfte führen in jedem Fall zu einer Reduktion der jeweiligen lokalen Bindungspolarisierbarkeit. Die Größe des E-Feldeffekts hängt neben der Art der Wechselwirkung auch von der geometrischen Anordnung der Matrixmoleküle zum  $\pi$ -Elektronensystem ab. Für die vdW-Kraft war aus der Literatur, unter anderem aus den Schwingungen geeigneter vdW-Komplexe des Perylens, Information über die Federkonstanten verfügbar. Mit Hilfe dieser Federkonstante konnte am Beispiel des E-Feldeffekts von Perylen in unpolarer n-Heptanmatrix in einer Abschätzung gezeigt werden, daß die vdW-Kraft ausreicht, die lokale Bindungspolarisierbarkeit soweit zu reduzieren, um die Größe des E-Feldeffekts zu erklären.

## A. Anhang

### A.1. Berechnung der Korrekturfaktoren a für die Farbstoffe Perylen und 9-Aminoacridin

Der Korrekturfaktor a gibt den Zusammenhang zwischen der realen Länge des  $\pi$ -Elektronensystems eines aromatischen Moleküls und der mit der Frequenz des optischen Übergangs zusammenhängenden Länge des Kastenpotentials wieder (vgl. 2.3) und soll im folgenden für die in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe Perylen und 9-Aminoacridin bestimmt werden. Für die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand gilt:

$$\Delta E = h\nu = \frac{h^2}{8mL_{\text{KPot}}^2}(Z_{\pi} + 1) \quad (\text{A.1})$$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum;  $Z_{\pi}$ : Anzahl der  $\pi$ -Elektronen;  $m$ : Masse des Elektrons;  $L_{\text{KPot}}$ : Länge des Kastenpotentials. Auflösen nach  $L_{\text{KPot}}$  liefert:

$$L_{\text{KPot}} = \sqrt{\frac{h \cdot (Z_{\pi} + 1)}{8m \cdot \nu}} \quad (\text{A.2})$$

Andererseits ist die Länge des  $\pi$ -Elektronensystems gegeben durch:

$$L_{\pi\text{-Sys}} = N_{\pi} \cdot L_{\pi} \quad (\text{A.3})$$

mit  $L_{\pi}=1,4 \cdot 10^{-10}$  m der Länge einer  $\pi$ -Bindung und  $N_{\pi}$  der Anzahl der  $\pi$ -Bindungen. Der Korrekturfaktor a ist definiert als der Quotient aus  $L_{\text{KPot}}$  und  $L_{\pi\text{-Sys}}$

$$a = \frac{L_{\text{Kpot}}}{L_{\pi\text{-Sys}}} \quad (\text{A.4})$$

Für die Farbstoffe Perylen ( $N_{\pi}=24$ ) und 9-Aminoacridin ( $N_{\pi}=17$ ) ergeben sich bei einer typischen Wellenlänge des optischen Übergangs von 444 nm ( $6,76 \cdot 10^{14}$  Hz) daraus folgende Werte:

Farbstoff	$L_{\pi\text{-Sys}}$ in $10^{-9}$ m	$L_{\text{KPot}}$ in $10^{-9}$ m	$a=L_{\text{KPot}}/L_{\pi\text{-Sys}}$
Perylen	24·0,14=3,36	1,68	0,5
9-Aminoacridin	17·0,14=2,38	1,47	0,61

**Tabelle A.1:** Länge des  $\pi$ -Elektronensystems, Länge des zugehörigen Kastenpotentials und die sich daraus ergebenden Korrekturfaktoren der Farbstoffe Perylen und 9-Aminoacridin

## A.2. Die Stärke der vdW-Wechselwirkung ausgedrückt durch eine Kraftkonstanten $k_{\text{vdW}}$

Als Maß für die Stärke der vdW-Wechselwirkung kann eine Kraftkonstante  $k_{\text{vdW}}$ , die die Anziehung z. B. zwischen den Molekülen eines vdW-Komplexes oder zwischen einer CH-Gruppe und einer  $\pi$ -Bindung beschreibt, verwendet werden. Experimentell zugänglich ist sie aus der Dissoziationsenergie des vdW-Komplexes oder aus den Schwingungen des Komplexes, den sog. vdW-Schwingungen.

### a) Herleitung der Kraftkonstante aus Dissoziationsenergie:

Unter der allgemein üblichen Annahme, daß die vdW-Wechselwirkung gut durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben wird [Is85][KOPS87][LHP01], kann aus der Dissoziationsenergie  $V_0$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_0$  die Kraftkonstante  $k_{\text{vdW}}$  bestimmt werden. Das Lennard-Jones-Potential hat folgende Form:

$$V(r) = V_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{A.5})$$

Entwickelt man das Potential um den Gleichgewichtsabstand herum in eine Taylor-Reihe, so erhält man für die rücktreibende Kraft  $f(r)$  bei Auslenkung aus der Gleichgewichtslage:

$$f(r) = -\frac{dV}{dr} \approx -V''(r_0) \cdot (r - r_0) = -k_{\text{vdW}} \cdot (r - r_0) \quad (\text{A.6})$$

Mit  $V''(r) = 156 \frac{r_0^{12}}{r^{14}} - 84 \frac{r_0^6}{r^8}$  erhält man:

$$k_{\text{vdW}} = V''(r_0) = \frac{72V_0}{r_0^2} \quad (\text{A.7})$$

In Tabelle A.2 sind die nach Gleichung A.7 berechneten Kraftkonstanten  $k_{\text{vdW}}$  für einen Perylen-Argon- bzw. Perylen-Methan-vdW-Komplex aufgeführt.

vdW-Komplex	$V_0$ in $\text{cm}^{-1}$ *	$r_0$ in $10^{-9}$ m **	$k_{\text{vdW}}$ in N/m
Perylen:Argon	600	0,340	7,3
Perylen:Methan	900	0,337	11,3

**Tabelle A.2:** Aus der Dissoziationsenergie  $V_0$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_0$  des betreffenden vdW-Komplexes berechneten Werte für die der Stärke der vdW-Wechselwirkung entsprechenden Kraftkonstanten  $k_{\text{vdW}}$ . \*: Werte aus [DT85] \*\*:Werte aus [KOPS87]

### b) Herleitung der Kraftkonstante aus der Frequenz sog. vdW-Schwingungen:

Aus der Frequenz  $\nu_{\text{vdW}}$  einer sog. vdW-Schwingung, bei der die beteiligten Moleküle gegeneinander schwingen, kann  $k_{\text{vdW}}$  ebenfalls berechnet werden.

$$\nu_{\text{vdW}} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{vdW}}}{\mu}} \quad (\text{A.8})$$

$\mu$ : reduzierte Masse des vdW-Komplexes

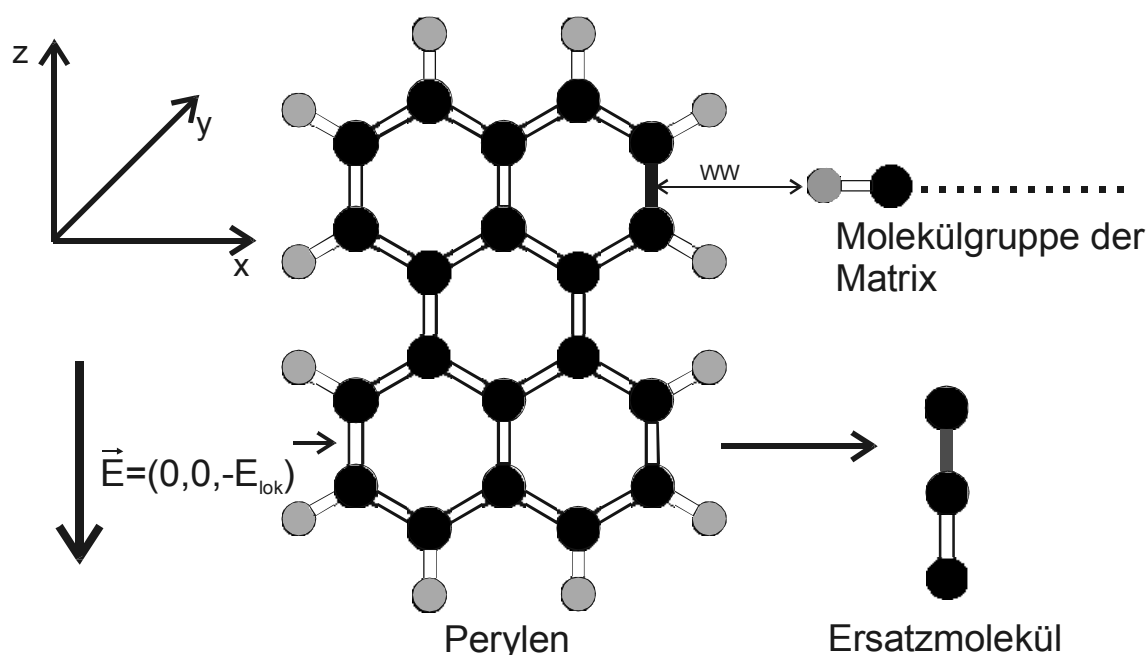
Daraus folgt für  $k_{\text{vdW}}$  :

$$k_{\text{vdW}} = (2\pi \cdot \nu_{\text{vdW}})^2 \cdot \mu \quad (\text{A.9})$$

Aus der Frequenz der sog. vdW-z-Schwingung ( $\nu_z=47,2 \text{ cm}^{-1}$ [Le84]) von Perylen mit einem Argonatom, das über dem zentralen Ring angelagert ist und eine Schwingung aus der Perylenebene heraus ausführt, ergibt sich eine Kraftkonstante von 4,5 N/m, die mit der aus Dissoziationsenergie bestimmten Kraftkonstanten  $k_{\text{vdW}}$  von 7,3 N/m vergleichbar ist.

### A.3. Modell zur Abschätzung der Größe des E-Feldeffekts des Farbstoffs Perylen aus der Stärke der Wechselwirkung mit der Matrix

Die Wechselwirkung zwischen einer  $\pi$ -Bindung von Perylen und einer Molekülgruppe der umgebenden Matrix an einer sog. Kontaktstelle führt nach unserer Modellvorstellung (4.4.2) zu einer Reduktion der Bindungspolarisierbarkeit der  $\pi$ -Bindung und damit zu einer Asymmetrie im  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs. Ein äußeres elektrisches Feld kann dadurch die Länge des  $\pi$ -Elektronensystems verändern und somit die Frequenz des optischen Übergangs verschieben. Unter der Voraussetzung, daß die Größe des E-Feldeffekts hauptsächlich durch eine sog. randständige Kontaktstellen bestimmt wird (vgl. 2.5.2 und 4.4.2), läßt sich ein Modell entwickeln, mit dem ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Wechselwirkung an der Kontaktstelle und der Größe des E-Feldeffekts hergeleitet werden kann (Bild A.1). Im Modell ist die Lage der randständigen Kontaktstelle und die Feldrichtung so gewählt, daß die longitudinale (größte) Komponente des Bindungspolarisierbarkeitstensors der in Wechselwirkung stehenden Bindung in Feldrichtung liegt. Dadurch ist eine große Änderung der Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung und ein großer E-Feldeffekt möglich.



**Bild A.1** Modell zur Abschätzung der Stärke des E-Feldeffekts  $\beta$  von Perylen aus der Stärke der Wechselwirkung mit der Matrix an einer randständigen Kontaktstelle. Aufgrund der Wechselwirkung wird die Bindungspolarisierbarkeit einer  $\pi$ -Bindung reduziert und führt damit zu einer Asymmetrie in den Bindungspolarisierbarkeiten. Die Lage der Kontaktstelle und die Richtung des E-Felds (parallel zur langen Achse des Perylenmoleküls) ist so gewählt, daß der E-Feldeffekt möglichst groß werden kann. Links oben: Molekülkoordinatensystem. Rechts unten: Ersatzmolekül für das durch die Wechselwirkung mit der Matrix veränderte Perylenmolekül, das zur Berechnung der E-Feldinduzierten Verschiebung des optischen Übergangs dient.

Im folgenden soll daraus der Zusammenhang zwischen der Reduktion der Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung  $\Delta b_{\parallel}$  aufgrund der Wechselwirkung zwischen einer  $\pi$ -Bindung und einer Molekülgruppe der umgebenden Matrix an einer randständigen Kontaktstelle und der Verschiebung des optischen Übergangs pro Feldstärkeinheit  $\beta$  hergeleitet werden (vgl. 4.4.2). Durch die Wechselwirkung mit einer Molekülgruppe der Matrix wird die Bindungspolarisierbarkeit einer  $\pi$ -Bindung reduziert (hier grau gezeichnet). Das elektrische Feld liegt entlang der langen Achse (z-Achse) parallel zum Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{eg}$  des Perylenmoleküls und verschiebt die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte jeder Bindung gegeneinander. Aus Symmetriegründen heben sich die Verschiebungen an fast allen  $\pi$ -Bindungen auf. Eine Längenänderung des  $\pi$ -Elektronensystems ergibt sich lediglich aus dem Unterschied der Polarisierbarkeiten einer durch die randständige

Kontaktstelle beeinflussten  $\pi$ -Bindung und einer parallel dazu liegenden unbeeinflussten  $\pi$ -Bindung (mit Pfeil markiert), die im Modell symmetrisch zum Symmetriezentrum von Perylen gewählt wurde.

Für die Berechnung der E-Feldinduzierten Längenänderung  $\Delta L_{\pi\text{-Sys}}$  von Perylen genügt es daher, das in Bild A.1 rechts unten gezeigte Ersatzmolekül zu betrachten. Zur Berechnung der Verschiebung des positiven Ladungsschwerpunkts gegenüber dem negativen aufgrund eines äußeren elektrischen Felds einer Bindung wird analog zum Modell für polare Farbstoffmoleküle Gleichung 2.19 verwendet:

$$\vec{L} = \frac{\epsilon_0 \cdot \vec{b} \cdot \vec{E}_{\text{lok}}}{q} = \frac{\epsilon_0 \cdot \vec{b} \cdot \vec{E}_{\text{lok}} \cdot N_{\pi}}{e} \quad (\text{A.10})$$

$q=e/N_{\pi}$  : Anteil der Ladung eines  $\pi$ -Elektrons pro  $\pi$ -Bindung.

$N_{\pi}$ : Anzahl der  $\pi$ -Bindungen des  $\pi$ -Elektronensystems (=24)

$\vec{E}_{\text{lok}}$ : lokales elektrisches Feld

$\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante des Vakuums

$\vec{b}$ : Bindungspolarisierbarkeitstensor

Die Bindungspolarisierbarkeitstensoren der  $\pi$ -Bindungen des Ersatzmoleküls haben im Molekülkoordinatensystem folgendes Aussehen:

Unbeeinflusste Bindung:

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} b_x & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 \\ 0 & 0 & b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_v & 0 & 0 \\ 0 & b_t & 0 \\ 0 & 0 & b_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,27 & 0 & 0 \\ 0 & 3,02 & 0 \\ 0 & 0 & 11,56 \end{pmatrix} \cdot 10^{-30} \text{m}^3 \quad (\text{A.11})$$

Die Werte für die einzelnen Komponenten sind Referenz [Hu97] entnommen.

Bindung beeinflusst durch Wechselwirkung:

$$\vec{b}_{\text{WW}} = \begin{pmatrix} b_x & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 \\ 0 & 0 & b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b'_v & 0 & 0 \\ 0 & b'_t & 0 \\ 0 & 0 & b'_l \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

Die Tensorkomponenten der in Wechselwirkung mit der Matrix stehenden Bindung unterscheiden sich von denen einer freien Bindung. Daraus folgt für die Längenänderung des  $\pi$ -Elektronensystems des Ersatzmoleküls  $\Delta L_{\pi\text{-Sys}}$  in Feldrichtung mit  $b_l=b_{||}$  und  $b'_l=b'_{||}$ :

$$\Delta L_{\pi\text{-Sys}} = \vec{L} - \vec{L}_{\text{WW}} = \frac{\epsilon_0 \cdot (b_{||} - b'_{||}) \cdot (-E_{\text{lok}}) \cdot N_{\pi}}{e} = - \frac{\epsilon_0 \cdot \Delta b_{||} \cdot E_{\text{lok}} \cdot N_{\pi}}{e} \quad (\text{A.13})$$

Die E-Feldinduzierte Längenänderung ist in diesem Fall negativ, weil die Bindungspolarisierbarkeit der in Wechselwirkung stehenden Bindung  $b'_{||}$  kleiner als die der unbeeinflussten Bindung ist. Mit Hilfe des Korrekturfaktors  $a$  (Tabelle A.1) und Gleichung A.4 läßt sich daraus die zugehörige Änderung des Kastenpotentials  $\Delta L_{\text{KPot}}$  berechnen:

$$\Delta L_{\text{KPot}} = a \cdot \Delta L_{\pi\text{-Sys}} \quad (\text{A.14})$$

Nach Weber hängt  $\Delta L_{\text{KPot}}$  mit der Frequenzverschiebung des optischen Übergangs  $\Delta v$  folgendermaßen zusammen [We94]:

$$\frac{\Delta L_{\text{KPot}}}{L_{\text{KPot}}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta v}{v} \quad (\text{A.15})$$

$v$  ist die aus dem Experiment bekannte Übergangsfrequenz und  $L_{\text{KPot}}$  die zugehörige Länge des Kastenpotentials. Einsetzen von (A.13) und Auflösen nach  $\Delta v$  mit  $a=0,5$  für Perylen liefert:

$$\Rightarrow \Delta v = \frac{\epsilon_0 \cdot \Delta b_{||} \cdot \Delta E_{\text{lok}} \cdot N_{\pi} \cdot v}{L_{\text{KPot}} \cdot e} \quad (\text{A.16})$$

mit  $\beta := \frac{\Delta v}{\Delta E_{\text{lok}}}$  der Verschiebung des optischen Übergangs pro Feldstärkeeinheit

und  $L_{\text{KPot}} = \sqrt{\frac{h \cdot (Z_{\pi} + 1)}{8m \cdot v}}$  (A.2) der Länge des Kastenpotentials folgt ein linearer Zusammenhang zwischen  $\beta$  und  $\Delta b_{||}$ :

$$\beta = \Delta b_{||} \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot N_{\pi} \cdot v^{3/2}}{\sqrt{\frac{h \cdot (Z_{\pi} + 1)}{8m}} \cdot e} \quad (\text{A.17})$$

Alternativ kann die Reduktion der Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung auch als Zunahme der Kraftkonstante  $\Delta k_{||}$  aufgefaßt werden, die die rücktreibende Kraft zwischen den durch das elektrische Feld getrennten positiven und negativen Ladungsschwerpunkt beschreibt. Nach [Dr75] gilt zwischen der Polarisierbarkeit  $b$  und der Kraftkonstanten  $k$  folgender Zusammenhang:

$$k = \frac{q^2}{\epsilon_0 \cdot b} \quad (\text{A.18})$$

$q$ : positive bzw. negative Partialladung des Dipols

Daraus ergibt sich für  $k_{||}$  die Kraftkonstante der unbeeinflussten Bindung in Feldrichtung mit  $q=Z_{\pi} \cdot e/N_{\pi}$  ( $Z_{\pi}$ : Anzahl der  $\pi$ -Elektronen (=20);  $N_{\pi}$ : Anzahl der  $\pi$ -Bindungen (=24)) den auf eine Bindung entfallenden Anteil der Ladung:

$$k_{||} = \frac{\left( \frac{Z_{\pi} \cdot e}{N_{\pi}} \right)^2}{\epsilon_0 \cdot b_{||}} = 173,77 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad (\text{A.19})$$

Wenn  $k_{||}^l$  die Kraftkonstante der veränderten Bindung ist, so läßt sich mit  $\Delta k_{||} = k_{||}^l - k_{||}$ ,  $\Delta b_{||} = b_{||} - b_{||}^l$ , und Gleichung A.19  $\Delta b_{||}$  durch  $\Delta k_{||}$  ausdrücken:



$$\Delta b_{\parallel} = b_{\parallel} \cdot \left( \frac{1}{1 + \frac{k_{\parallel}}{\Delta k_{\parallel}}} \right) \quad (\text{A.20})$$

Setzt man Gleichung A.20 in Gleichung A.17 und ersetzt alle anderen Parameter durch ihre Zahlenwerte (für  $\nu$  wurde die einer Brennwellenlänge 444 nm entsprechende Frequenz von  $6,76 \cdot 10^{14}$  Hz gewählt) ein, so erhält man für  $\beta$  in Abhängigkeit von  $\Delta k_{\parallel}$ :

$$\beta = 616,6 \cdot \left( \frac{1}{1 + \frac{k_{\parallel}}{\Delta k_{\parallel}}} \right) \frac{\text{MHz} \cdot \text{cm}}{\text{kV}} \quad (\text{A.21})$$

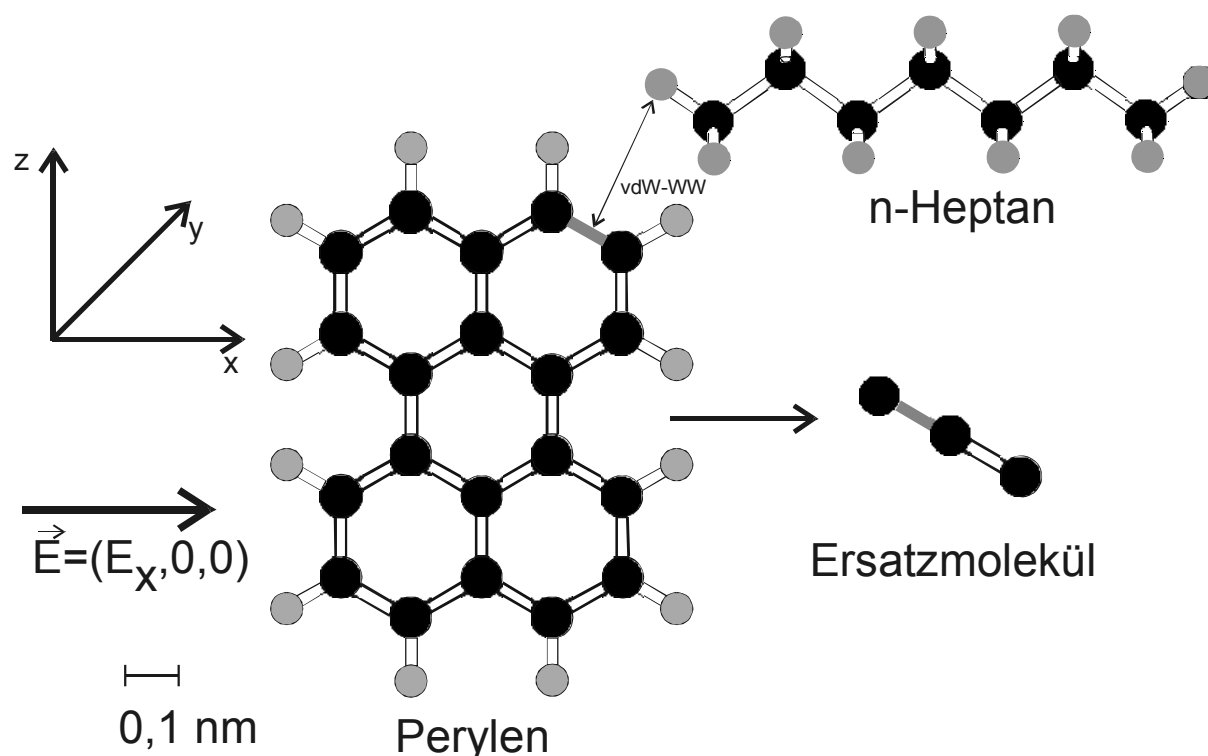
Die Stärke des E-Feldeffekts  $\beta$  lässt sich nach diesem Modell also entweder durch eine matrixinduzierte Reduktion der Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung  $\Delta b_{\parallel}$  oder durch eine Erhöhung der dazugehörigen Kraftkonstanten  $\Delta k_{\parallel}$  ausdrücken.

#### A.4. Bestimmung der Stärke der vdW-Wechselwirkung aus dem E-Feldeffekt von Perylen in n-Heptan

Umgekehrt wie in Anhang A.3 soll nun aus der Stärke des E-Feldeffekts  $\beta$  einer bestimmten Photoproduktlinie (Photoproduktlinie  $P_6$ ,  $\beta = 54 \pm 11$  MHz·cm/kV [Ba91]) von Perylen in n-Heptan die Stärke der vdW-Wechselwirkung an einer randständigen Kontaktstelle bestimmt und mit der aus den spektroskopischen Untersuchungen an vdW-Komplexen bestimmten Stärke der vdW-Wechselwirkung (Tabelle A.2) verglichen werden. Der E-Feldeffekt in der durch Lochbrennen in der ursprünglichen Einbaulage entstehende Photoproduktlinie  $P_6$  scheint aufgrund der hohen Brenneffizienz hauptsächlich auf eine randständige Kontaktstelle zurückzuführen zu sein (vgl. 2.5.2) und erfüllt damit die Voraussetzung des in Anhang A.3 vorgestellten Modells. D. h. durch Auflösen von Gleichung A.17 nach  $\Delta b_{\parallel}$ , kann aus der Stärke des E-Feldeffekts  $\beta$  die Änderung der Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung bestimmt werden:

$$\Delta b_{\parallel} = \beta \cdot \frac{\sqrt{\frac{h \cdot (Z_{\pi} + 1)}{8m}} \cdot e}{\epsilon_0 \cdot N_{\pi} \cdot \nu^{3/2}} \quad (\text{A.22})$$

Für  $\Delta b_{\parallel}$  ergibt sich nach Gleichung A.22 ein Wert von  $1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-30} \text{m}^3$  (Tabelle A.3). Die dazugehörige zusätzliche Kraftkonstante in Feldrichtung  $\Delta k_{\parallel}$  steht über Gleichung A.20 mit  $\Delta b_{\parallel}$  in Zusammenhang und kann bei bekannten  $b_{\parallel}$  und  $k_{\parallel}$  berechnet werden.



**Bild A.2:** Mögliches Modell der Kontaktstelle für die Photoproduktlinie  $P_6$  von Perylen in der Shpol'skii-Matrix n-Heptan, das zur Bestimmung der Stärke der vdW-Wechselwirkung aus der Größe des E-Feldeffekts dient. Die Lage der Kontaktstelle ist in Übereinstimmung mit der Geometrie der ursprünglichen Einbaulage von Perylen gewählt [Att92]. Die Feldrichtung entspricht der beim Experiment gewählten. Links oben: Molekülkoordinatensystem. Rechts unten: Ersatzmolekül für das durch die Wechselwirkung mit der CH-Gruppe der Matrix veränderte Perylenmolekül, das zur Berechnung der durch die vdW-Wechselwirkung geänderten Bindungspolarisierbarkeit  $\Delta b_{\parallel}$  bzw. der zugehörigen Änderung der Kraftkonstante  $\Delta k_{\parallel}$  in Feldrichtung dient.

Um  $b_{\parallel}$  und  $k_{\parallel}$  bestimmen zu können, muß eine Annahme über die Lage der randständigen Kontaktstelle zum äußeren Feld getroffen werden. In das mikroskopische Modell der randständigen Kontaktstelle für die Photoproduktlinie  $P_6$  geht ein (Bild A.2), daß im Experiment die Feldrichtung entlang der kurzen Achse des Perylenmoleküls lag [Ba91]. Die geometrische Lage der Kontaktstelle ist nicht bekannt, und kann daher im Prinzip beliebig gewählt werden. Im Modell wurde sie so gewählt, daß sie mit dem mikroskopischen Modell der ursprünglichen Einbaulage verträglich ist [Att92]. Durch Wahl dieser Kontaktstelle wird gleichzeitig die für den Feldeffekt notwendige prozentuale Änderung der Komponente der

Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung relativ klein. Die lange Achse des Ersatzmoleküls ist in diesem Fall um  $30^\circ$  gegenüber der Feldrichtung verdreht. Daher haben die Komponenten des Bindungspolarisierbarkeitstensors der unbeeinflussten  $\pi$ -Bindung des Ersatzmoleküls (mit Pfeil markierte Bindung), die wieder symmetrisch zum Symmetriezentrum von Perylen gewählt wurde, im Molekülkoordinatensystem folgendes Aussehen:

$$b_x = b_l \cdot \cos 30^\circ + b_v \cdot \sin 30^\circ = 11,65 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$b_y = b_t = 3,02 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$b_z = b_l \cdot \sin 30^\circ + b_v \cdot \cos 30^\circ = 8,61 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow \vec{b} = \begin{pmatrix} b_x & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 \\ 0 & 0 & b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 11,65 & 0 & 0 \\ 0 & 3,02 & 0 \\ 0 & 0 & 8,61 \end{pmatrix} \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \quad (\text{A. 23})$$

D.h.  $b_x = b_{||} = 11,65 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  und mit Gleichung A.19  $k_{||} = 172,43 \text{ N/m}$

Einsetzen von Gleichung A.20 in Gleichung A.22, Auflösen nach  $\Delta k_{||}$  und Einsetzen aller Zahlenwerte (für  $\nu$  wurde die der Brennwellenlänge von  $444,3 \text{ nm}$  entsprechende Frequenz von  $6,75 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  gewählt) ergibt einen  $\Delta k_{||}$ -Wert von  $16 \pm 4 \text{ N/m}$  (Tabelle A.3), der größenordnungsmäßig mit den in Anhang A.2 aus den spektroskopischen Ergebnissen an vdW-Komplexen bestimmte Kraftkonstante  $k_{\text{vdW}}$  (Tabelle A.2) übereinstimmt. In Tabelle A.3 sind zum Vergleich die aus den experimentell bestimmten  $\beta$ -Werten nach dem in A.3 vorgestellten Modell sich ergebenden  $\Delta k_{||}$ -Wert und  $\Delta b_{||}$ -Wert bzw. die prozentuale Änderung von  $b_{||}$  für die polaren Matrizen PVB und Metaborsäure angegeben. Diese Werte sind alle um mehrere Faktoren größer, was die Stärke der zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkung ausdrückt.

Matrix	$\beta$ in MHz·cm/kV	$\Delta b_{  }$ in $10^{-30} \text{ m}^3$	$\Delta b_{  }/b_{  }$ in %	$\Delta k_{  }$ in N/m
P <sub>6</sub> n-Heptan	$54 \pm 11$	$1,0 \pm 0,2$	$9,6 \pm 1,8$	$16 \pm 4$
PVB	$171 \pm 32$	$3,2 \pm 0,6$	$30 \pm 6$	$67 \pm 18$
Metaborsäure	$333 \pm 65$	$6,2 \pm 1,2$	$59 \pm 12$	$205 \pm 113$

**Tabelle A.3:** Aus der Stärke des E-Feldeffekts folgende matrixinduzierte Änderung der Kraftkonstanten  $\Delta k_{||}$  und der Bindungspolarisierbarkeit in Feldrichtung  $\Delta b_{||}$  bzw. die prozentuale Änderung von  $b_{||}$  für die Photoproduktlinie P<sub>6</sub> in n-Heptan, und die polaren Matrizen PVB und Metaborsäure.  $\beta$ -Werte nach [Ba91].

Da aber keine geeigneten Literaturdaten über spektroskopischen Untersuchungen an Komplexmolekülen von Perylen mit polaren Molekülen vorlagen, kann ein Vergleich auf der Basis von Kraftkonstanten wie im Fall der vdW-Wechselwirkung nicht durchgeführt werden. Die Größe des E-Feldeffekts von Perylen in n-Heptan und anderen unpolaren Matrizen [Ba91] kann aber alleine durch die Stärke der vdW-Wechselwirkung erklärt werden. Die durch die vdW-Wechselwirkung erzielbare Reduktion der lokalen Bindungspolarisierbarkeit führt zu einer Asymmetrie der lokalen Bindungspolarisierbarkeiten im  $\pi$ -Elektronensystem von Perylen, die ausreicht einen E-Feldeffekt zu erzeugen, so wie er gemessen wurde. Im Regelfall, d. h. in unpolaren amorphen Matrizen oder in der Eduktlinie bzw. den meisten Photoproduktlinien von Perylen in n-Heptan, tragen anders als bei obiger Photoproduktlinie mehrere Kontaktstellen zum E-Feldeffekt bei, wobei sich für jede Kontaktstelle eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Wellenlänge des optischen Übergangs ergeben kann. D. h. der Gesamteffekt ergibt sich aus der Summe der Wirkungen der einzelnen Kontaktstellen, die sich verstärken oder abschwächen können.

## Literaturverzeichnis

- [Ab97] W. Abmayr, *Einführung in die digitale Bildverarbeitung*, (Teubner Verlag, Stuttgart, 1997) pp. 84-89
- [ABM91] T. Attenberger, U. Bogner, M. Maier, Chem. Phys. Lett. **180** (1991) 207
- [Att92] T. Attenberger, Dissertation, Universität Regensburg (1992)
- [Ba91] R. Bauer, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1991)
- [Ba96] R. Bauer, Dissertation, Universität Regensburg (1996)
- [BASB92] R. Bauer, T. Attenberger, I. Sildos, U. Bogner, M. Maier, *Persistent Spectral Hole Burning by cw lasers in Defect-Aggregates Induced by Particle Irradiation*, in: "Spectral Hole Burning and Luminescence Line Narrowing: Science and Applications", Technical Digest, 1992 (Optical Society of America, Washington D.C. 1992), Vol. 22, pp. 50-53
- [BBB97] A. Birner, R. Bauer, U. Bogner, J. Lumin. **72-74** (1997) 162.
- [BBM85] U. Bogner, K. Beck, M. Maier, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 534
- [BBM95] R. Bauer, U. Bogner, M. Maier, Appl. Phys. B **60** (1995) 507
- [BDBT87] R. J. Babbitt, M. M. Doxtader, A. K. Bhattacharya M. R. Topp, Chem. Phys. **113** (1987) 405
- [Be84] K. Beck, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1984)
- [BHSP94] G. Baur, R. Hofmann, G. Sölkner, H.-J. Pfeleiderer, Microelectr. Eng. **24** (1994) 393
- [Bö73] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, (Elsevier Scientific Publishing Company, 1973) p. 167
- [Bo76] U. Bogner, Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 909
- [Bo96] U. Bogner, *Electric Field Effects on Persistent Spectral Holes: Applications in Photonics*, in: "Molecular Electronics: Properties, Dynamics, and Applications", Eds.: G. Mahler, V. May, M. Schreiber (Marcel Dekker Inc., New York, 1996), pp. 233 - 255
- [BOBW00] P. Bordat, M. Orrit, R. Brown, A. Würger, Chem. Phys. **258** (2000) 63
- [BOSB93] R. Bauer, A. Osvet, I. Sildos, U. Bogner, J. Lumin. **56** (1993) 57
- [BRG82] U. Bogner, G. Röska, F. Graf, Thin Solid Films **99** (1982) 257
- [BS92] G. Baur, G. Sölkner, Rev. Sci. Instrum. **64** (1992) 1081
- [BSM85] U. Bogner, P. Schätz, M. Maier, Chem. Phys. Lett. **119** (1985) 335
- [BTLW99] Ch. Brunnel, Ph. Tamarat, B. Lounis, J. C. Woehl, M. Orrit, J. Phys. Chem. **103** (1999) 2429
- [BWB00] H. Balzer, C. Wißpeintner, U. Bogner, *Dotierte Schichtsysteme: Optische Sensorik der elektrischen Feldstärke und der Temperatur*, 2.

- Ergebnisbericht FOROB II, Bayerischer Forschungsverbund für Oberflächentechnik, Herausgeber: S. M. Rosiwal und R. Singer, (Bayerische Forschungsförderung München, 2000) pp. 227-243
- [BWB02] H. Balzer, C. Wißpeintner, U. Bogner, *Imaging of Inhomogeneous Electric Fields by Persistent Spectral Hole Burning*; in Vorbereitung
- [BWB99] H. Balzer, C. Wißpeintner, U. Bogner, *Dotierte Schichtsysteme: Optische Sensorik der elektrischen Feldstärke und der Temperatur*, 1. Ergebnisbericht FOROB II, Bayerischer Forschungsverbund für Oberflächentechnik, Herausgeber: S. M. Rosiwal und R. Singer, (Bayerische Forschungsförderung München, 1999) pp. 189-203
- [BWG01a] H. Balzer, C. Wißpeintner, N. Gmeinwieser und U. Bogner, *Doped layer systems: optical sensors of electric field strength and temperature*, International Congress on Advanced Materials their Processes and Applications (München, 2001)
- [BWG01b] H. Balzer, C. Wißpeintner, N. Gmeinwieser und U. Bogner, *Dotierte Schichtsysteme: Optische Sensorik der elektrischen Feldstärke und der Temperatur*, Abschlußbericht FOROB II, Bayerischer Forschungsverbund für Oberflächentechnik, Herausgeber: S. M. Rosiwal und R. Singer, (Bayerische Forschungsförderung München, 2001) pp. 233-250
- [BWH01] H. Balzer, N. Wrobel, G. Hauska, U. Bogner, *Persistent spectral Hole-Burning in dye/matrix systems: Optical sensors of electric fields and probing of dynamical processes*, in: "Summer Meeting of the Graduate College Photosensory Receptors in Natural and Artificial Systems (Nové Hrad, CZ, 2001)", Abstract booklet, Eds.: G. Hauska, P. Hegemann (Regensburg, 2001)
- [CDL99] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantenmechanik Teil II*, (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1999) pp. 313-322
- [DBRW96] C. De Caro, S. Bernet, A. Renn, U. P. Wild, *Holographic Spectral Hole-Burning: From Data Storage to Information Processing*, in: "Molecular Electronics: Properties, Dynamics, and Applications", Eds.: G. Mahler, V. May, M. Schreiber (Marcel Dekker Inc., New York, 1996), pp. 303 - 332
- [DJNW83] A. I. M. Dicker, L. W. Johnson, M. Noort, J. H. Van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983) 14
- [Dr75] K. Dransfeld, *Physik II Elektrodynamik*, (Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1975) p. 86
- [DT85] M. M. Doxtader, M. R. Topp, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4291
- [EF91] H. Ehardt, P. Fromherz, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6792

- [FKKZ98] S. P. Feofilov, A. B. Kulinkin, A.B. Kutsenko, R. I. Zakharchenya, J. Lumin. **76&77** (1998) 217
- [FKZ96] S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, R. I. Zakcharchenya et al., Phys. Rev. B **54** (1996) 3690
- [FL91] P. Fromherz, A. Lambacher, Biochim. Biophys. Acta **1068** (1991) 149
- [FM93] P. Fromherz, C. O. Müller, Biochim. Biophys. Acta **1150** (1993) 111
- [FS94] P. Fromherz, O. Schenk, Biochim. Biophys. Acta **1191** (1994) 299
- [GKR74] A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli, L. A. Rebane, J. E. T. P. Lett. **20** (1974) 216
- [GW91] S. Görlich, E. Wolfgang, *Electron Beam Testing of Microelectronic Devices*, in: "Analysis of Microelectronic Materials and Devices", Eds.: M. Grasserbauer, H. W. Werner (John WILEY & Sons, New York, 1991), pp. 811 - 836
- [Ha88] N. Hartmannsgruber, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1988)
- [HBW99] F. Huber, R. Bauer, A. Weber, H. Balzer, U. Bogner, *Studies and Analysis of the Electric Field Induced Level Shifts of  $\pi$ -Electron Systems*, in: "International Meeting on Hole Burning and related Spectroscopies: Science and Applications (Hourtin, France, 1999)", Book of Abstracts, Eds.: M. Orrit and J. Galaup (Bordeaux, 1999), O 40
- [HM83] R. T. Harley, R.M. Macfarlane, J. Phys. C: Solid State Phys. **16** (1983) 1507
- [HSZ88] W. Hillen, U. Schiebl, T. Zaengerl, SPIE Vol. 914 Medical Imaging II (1988) 253
- [Hu97] F. Huber, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1997)
- [IA99] I. Sildos, A. Osvet, phys. stat. sol. (a). **172** (1999) 15
- [Is85] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, (Academic Press, New York, 1985) p. 91
- [Ka90] Y. Kanaan, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1990)
- [KABM90] Y. Kanaan, T. Attenberger, U. Bogner, M. Maier, Appl. Phys. B **51** (1990) 336
- [KHH99] W-K. Kuo, Y-T. Huang, S-L. Huang, Opt. Lett. **24** (1999) 1546
- [KMBB99] F. Kulzer, R. Matzke, C. Bräuchle, Th. Basche, J. Phys. Chem. **103** (1999) 2408
- [KOPS87] J. C. Kettley, J. W. Oram, T. F. Palmer, J. P. Simons, A. T. Amos, Chem. Phys. Lett. **140** (1987) 286
- [KPB74] B. M. Kharlamov, R. J. Personov, L. A. Bykowskaja, Opt. Commun. **12** (1974) 191
- [Le84] S. Leutwyler, J. Chem. Phys., **81** (1984) 5480

- [LHP01] E. Leontidis, H. Heinz, K. Palewska et al., J. Chem. Phys. **114** (2001) 3224
- [LJMC74] M. Lamotte, J. Jousot-Dubien, M. J. Mantione P. Claverie, Chem. Phys. Lett. **27** (1974) 515
- [LRMJ78] M. Lamotte, S. Risemberg, A. M. Merle, J. Jousot-Dubien, J. Chem. Phys. **69** (1978) 3639
- [MCS83] W. E. Moerner, A. R. Chraplyvy, A. J. Sievers, R. H. Silsbee, Phys. Rev. B **28** (1983), 7244
- [Ma86] M. Maier, Appl. Phys. B **41** (1986) 73
- [Me96] W. Martin, Microelectr. Eng. **31** (1996) 365
- [Mil96] S. Mil'shtein, Microelectr. Eng. **31** (1996) 3
- [MKL96] S. Mil'shtein, D. Kharas, C. Lee, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 437
- [ML86] R. M. Macfarlane, W. Lentz, *Spectral Holeburning in Titanium-Doped Sapphire and YAG*, in: "Tunable Solid State Lasers", Eds.: A. B. Budgor, L. Esterowitz, L. G. de Shazer V. May, (Springer Verlag, Berlin, 1986), pp. 14-18
- [Mo88] *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, Ed.: W. E. Moerner (Springer Verlag, Berlin, 1988)
- [MW95] H-J. Müschenborn U. P. Wild, Optoelectronics **10** (1995) 311
- [NHU98] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ $\pi$  Interaction Evidence, Nature and Consequences*, Eds.: A. P. Marchand (WILEY-VCH, New York, 1998) p. 49
- [OBZP92] M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, R. I. Personov, Chem. Phys. Lett. **196** (1992) 595
- [PGAR98] B. Plagemann, F. R. Graf, S. B. Altner, A. Renn, U. P. Wild, Appl. Phys. B **66** (1998) 67
- [Pla64] J. R. Platt, *Electronic Structure and Excitation of Polyenes and Porphyrins*, in: "Systematics of the Electronic Spectra of conjugated Molecules", Eds.: J. R. Platt (WILEY-VCH, New York, 1964), pp. 71 - 123
- [Po67] R. W. Pohl, *Optik und Atomphysik*, (Springer Verlag, Berlin, 1967) p. 45
- [PRW96] M. Pirotta, A. Renn, U. P. Wild, Helv. Phys. Acta **69** (1996) 7
- [PT98] P.M. Palmer, M.R. Topp, Chem. Phys. Lett. **286** (1998) 113
- [RBMM88] A. Renn, S. E. Bucher, A. J. Meixner, E. C. Meister, U. P. Wild, J. Lumin. **39** (1988) 181
- [RNW88] G. Rücker, M. Neugebauer, G. G. Willems, *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1988) p. 61



- [Sa66] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, (WILEY-VCH, New York, 1966) p. 356
- [SBM86] P. Schätz, U. Bogner, M. Maier, Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 1132
- [Sch87] P. Schätz, Dissertation, Universität Regensburg (1987)
- [SH88] *Zero-Phonon Lines and Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry*, Eds.: O. Sild, K. Haller (Springer Verlag, Berlin, 1988)
- [SM87] P. Schätz, M. Maier, J. Chem. Phys. **87** (1987) 809
- [ST84] S. A. Schwartz, M. R. Topp, J. Phys. Chem. **88** (1984) 5673
- [St97] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, (Clarendon Press, New York, 1997) p. 75
- [THU00a] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 11450
- [THU00b] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 3746
- [Tü01] P. Türkes, Infineon Technologies AG, Abteilung Leistungselektronik, private Mitteilung (2002)
- [TZM96] T. Takada Y. Zuh, T. Maeno, IEEE Electrical Insulation Magazine, **12** (1996) 8
- [WBB99a] C. Wißpeintner, H. Balzer, U. Bogner, *Imaging of Inhomogeneous Electric Fields by Hole Burning Spectroscopy*, in: "International Meeting on Hole Burning and related Spectroscopies: Science and Applications (Hourtin, France, 1999)", Book of Abstracts, Eds.: M. Orrit and J. Galaup (Bordeaux, 1999), P 54
- [WBB99b] C. Wißpeintner, H. Balzer, U. Bogner, *Optische Sensorik der elektrischen Feldstärke mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie*, Verhandlungen der DPG (Frühjahrstagung 2000, Festkörperphysik; Arbeitskreis Dielektrische Festkörper) VI 35 (2000) 408
- [We94] A. Weber, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1994)
- [WGPR92] U. P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta, A. Renn, Chem. Phys. Lett. **193** (1992) 451
- [Wi99] C. Wißpeintner, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg (1999)
- [Wi02] C. Wißpeintner, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2002)
- [Wu96] O. Wutz, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1996)
- [WWB97] E. U. Wallenborn, U. P. Wild, R. Brown, J. Chem. Phys. **107** (1997) 8338
- [YIL91] H. Yilmaz, IEEE Trans. Electron Devices, **38** (1991) 1666

Herrn Prof. Dr. M. Maier danke ich für die freundliche Aufnahme an seinem Institut und die zahlreichen Verbesserungsvorschläge zu dieser Arbeit.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. U. Bogner für die ständige Unterstützung bei allen experimentellen und theoretischen Problemen und die zahlreichen Anregungen zu dieser Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Christian Wißpeintner der wesentlich zum Aufbau der Meßapparatur beigetragen hat und sehr viel Zeit in die Entwicklung der Software zur Kamerasteuerung und Bildauswertung investiert hat.

Allen weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls möchte ich für ihre stete Hilfsbereitschaft danken. Stellvertretend seien an dieser Stelle Nikolaus Gmeinwieser und Florian Thomann genannt.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Technikern des Lehrstuhls und den Mitarbeitern der Werkstätten für die rasche Erledigung aller Aufträge.

Für die langjährige Zusammenarbeit möchte ich mich bei den Herren Prof. Dr. E. Wolfgang, Dr. P. Türkes, G. Lefranc, Dr. G. Mitic und Dr. G. Sölkner von der Firma Siemens (München), bei Herrn Dr. J. Ruska von der Firma CeramTec (Marktredwitz) und bei Herrn Dr. K. Exel von der Firma curamik electronics (Eschenbach) bedanken.

Dies Arbeit wurde gefördert von der Bayerischen Forschungsförderung im Rahmen des Forschungsverbundes für Oberflächentechnik FOROB II

