

9 Anwendungen

Zum Abschluss sollen zwei Anwendungen vorgestellt werden, bei denen die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen nicht selbst das Ziel der Untersuchungen war, sondern vielmehr als Werkzeug eingesetzt wurde. Nach der Vorstellung eines neuartigen Transmissionstargets für ein Röntgenprojektionsmikroskop wird im zweiten Teil dieses Kapitels ein Experiment vorgestellt, bei dem eine erhöhte Photonenemission an einem 130 nm kleinen Goldquader nach Anregung von Oberflächenplasmonen beobachtet werden konnte. Die Anregung der Oberflächenplasmonen erfolgte dabei durch inelastisch tunnelnde Elektronen in einem Rastertunnelmikroskop (STM). Der Goldquader wurde mittels der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Methode der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen hergestellt.

9.1 Punktlichtquelle für Röntgenstrahlen

Motivation

Für viele Bereiche der Wissenschaft ist die Röntgentransmissionsmikroskopie ein unersetzliches Hilfsmittel, da sie einige Vorteile gegenüber der Lichtmikroskopie aufweist. Aufgrund der im Vergleich zu sichtbarem Licht deutlich geringeren Wellenlänge der Röntgenstrahlen ($\lambda < 50 \text{ nm}$) lässt sich eine Verbesserung der Ortsauflösung um ungefähr eine Größenordnung erreichen. Zusätzlich kann mit geringeren numerischen Aperturen gearbeitet werden, wodurch sich wiederum eine größere Tiefenschärfe ergibt. Als Folge ist es z. B. möglich, intakte Blutkörperchen mit einer Ortsauflösung von unter 100 nm als Ganzes zu durchleuchten, um so eventuell vorhandene Malaria-Erreger untersuchen zu können [60]. Jedoch ergeben sich auch Nachteile: Als Röntgenquelle kommt vor allem das Elektronen-Synchrotron in Frage, da andere Quellen eine meist zu geringe Brillanz bei den geforderten Wellenlängen aufweisen. Ein weiterer Nachteil ist aufgrund der Natur der Röntgenstrahlen die Notwendigkeit der Fokussierung mittels Fresnelscher Zonenplatten. Hierbei ist zu beachten, dass deren Herstellung für solche Wellenlängenbereiche aufwendig ist.

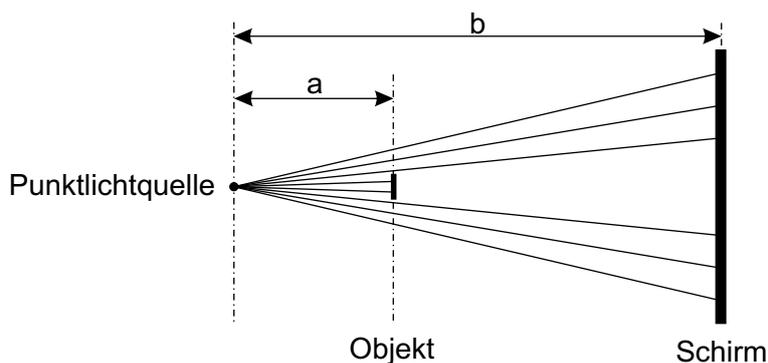


Abb. 9.1: Schematische Darstellung eines Projektionsmikroskops. Ein Objekt der Objektweite a wird auf einen Schirm der Bildweite b projiziert. Die erzielte Vergrößerung ergibt sich aus dem Quotienten aus Bild- und Objektweite b/a .

Das in dieser Arbeit vorgestellte Röntgenmikroskop beruht auf dem Prinzip der Projektionsmikroskopie und kommt somit ohne Röntgenoptiken aus (siehe Abb. 9.1). Bei der Projektionsmikroskopie wird ein Objekt mit dem Objektabstand a auf einen Schirm der Bildweite b projiziert, wobei der Quotient V aus Bildweite und Objektweite $V = b/a$ die Vergrößerung ergibt. Grundlegende Arbeiten zur Röntgenprojektionsmikroskopie wurden von Malsch und von von Ardenne in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt [61, 62]. Die Idee ist, dass ein fein fokussierter Elektronenstrahl auf einem geeigneten Target eine ungerichtete, punktlichtartige Röntgenquelle für die Projektionsmikroskopie erzeugt. Der Durchmesser dieser Röntgenquelle, der gleichzeitig die maximal erreichbare Ortsauflösung definiert, ist dabei etwas größer als der des verwendeten Elektronenstrahls [63]. Je nach Energie tritt das Intensitätsmaximum der erzeugten Röntgenstrahlung in einem Raumwinkel zwischen 45° und 90° auf [64]. Da ein Objekt zwischen Quelle und Detektor neben der Absorption auch eine Phasenverschiebung der Röntgenstrahlung bewirkt, werden Röntgenprojektionsmikroskope heutzutage vor allem als Phasenkontrastmikroskope eingesetzt. Diese erzielen Ortsauflösungen von unter 200 nm [65].

Bei hinreichend dünnen Targetfolien kommt es aber auch zu einer signifikanten Intensität der Röntgenstrahlung in den Raumwinkeln 0° und 180° [64]. Von Ardennes modifizierte Idee eines Röntgenprojektionsmikroskops beruht nun darauf, eine dünne Targetfolie, die gleichzeitig als Vakuumfenster dienen kann, rückseitig mit einem fokussierten Elektronenstrahl zu bestrahlen, um so auf der Vorderseite die punktlichtartige Röntgenquelle zu erhalten (siehe Abb. 9.2a) [62, 66]. Die Dicke der Folie sollte dabei so gewählt werden, dass die Elektronen einerseits vollständig abgebremst werden, was bei einer Energie von 10 keV einer Eindringtiefe von etwa 300 nm entspricht [67]. Anderer-

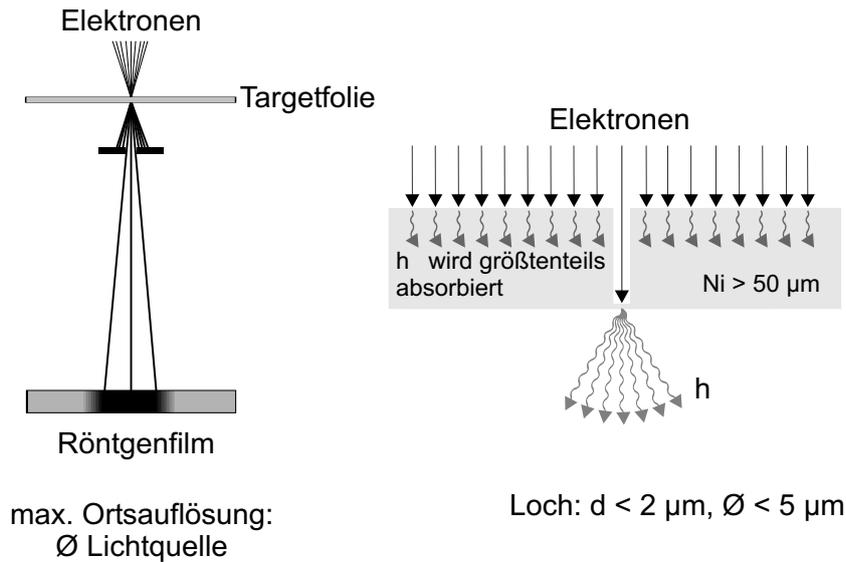


Abb. 9.2: (a) Röntgenprojektionsmikroskop nach von Ardenne. Ein geeignetes Target wird rückseitig von einem fokussierten Elektronenstrahl beschossen, wodurch sich auf der Vorderseite eine punktförmige Röntgenlichtquelle ergibt. (b) Modifizierte Gegenkathode mit einem Blindloch, wodurch ein schwächer fokussierter Elektronenstrahl eingesetzt werden kann.

seits ist auf einen ausreichenden Abtransport der bei der Erzeugung der Bremsstrahlung entstehenden Wärme zu achten, um das Target selbst nicht zu beschädigen. Wird das Target jedoch zu dick gewählt, kommt es im Material selbst zu einer Streuung der erzeugten Bremsstrahlung. Aufgrund von Fresnel-Beugung der Röntgenstrahlung am Gitter der Metallatome resultiert daraus eine Vergrößerung des Quellendurchmessers [63]. Ein auf diesem Prinzip aufbauendes Röntgenprojektionsmikroskop wurde 1978 von Horn und Waltinger vorgestellt. Hierbei diente ein kommerzielles REM als Elektronenquelle für ein dünnes Folientarget, wobei abhängig von Vergrößerung und Objektdicke Ortsauflösungen von unter $1 \mu\text{m}$ erreicht wurden [68]. Eine Verbesserung der Ortsauflösung auf ca. 200 nm gelang in [69] mit einem ähnlichen Röntgenprojektionsmikroskop. Die an dieser Stelle vorgestellte Methode beruht auf einem im Vergleich dazu modifizierten Ansatz zur Erzeugung der punktförmigen Röntgenquelle. Das eigentliche Target ist der dünne Boden eines Blindloches, auf welches ein unfokussierter Elektronenstrahl trifft (siehe Abb. 9.2b). Während die auf der Vorderseite großflächig erzeugte Bremsstrahlung im Material selbst absorbiert wird, ergibt sich durch das Blindloch die gewünschte punktförmige Röntgenquelle. Der Einfachheit halber wird diese im Folgenden als Punktlichtquelle bezeichnet. Der Vorteil dieser Methode beruht darauf, dass ein geringer – und somit tech-

nisch weniger aufwendig – fokussierter Elektronenstrahl eingesetzt werden kann. Für die Herstellung solcher kleinen Blindlöcher eignet sich die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen sehr gut, da hohe Aspektverhältnisse bei gleichzeitig guter Ortsauflösung erzielt werden können.

Experimentelle Umsetzung

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Target wurde aus einem Nickelblech hergestellt. Dies lag zum einen daran, dass die mikrostrukturierende Bearbeitung von Nickel mit ultrakurzen Spannungspulsen im Vergleich zur Kupferbearbeitung einfacher ist. Zum anderen stimmt die Wellenlänge der K_{α} -Linie von Nickel mit $\lambda_{K\alpha} = 1.66 \text{ \AA}$ ausreichend gut mit der Wellenlänge der K_{α} -Linie des Kupfers ($\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) überein. Dadurch konnte ein kommerzieller Röntgenfilm aus dem Dentalbereich (Kodak, Insight) verwendet werden, der für den Wellenlängenbereich der in der Medizin standardmäßig verwendeten K_{α} -Linie von Cu-Kathoden optimiert ist.

In dieses $50 \mu\text{m}$ dicke Blech wurde für das Blindloch eine zylindrische Wolframelektrode ($\varnothing 5 \mu\text{m}$) in 0.2 M HCl mittels 10 ns , 2.3 V Spannungspulsen $45 \mu\text{m}$ tief eingesenkt, wodurch ein Enddurchmesser des Blindloches von $\varnothing 6 \mu\text{m}$ erzielt werden konnte. Die Abmessungen des aus Aluminium hergestellten Mikroskops (Objektweite $a = 0.5 \text{ mm}$ und Bildweite $b = 15 \text{ mm}$) wurden so gewählt, dass sich ein Vergrößerungsfaktor von 30 ergab. Als zu vergrößerndes Objekt wurde ein Kupfernetz verwendet, wie es auch in der Elektronen-Mikroskopie zum Einsatz kommt. Es hatte bei einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ einen Gitterabstand von $100 \mu\text{m}$ und eine Stegbreite von $40 \mu\text{m}$. Als Elektronenquelle kam das Rasterelektronen-Mikroskop zum Einsatz, mit dem auch die in dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen angefertigt wurden.

Es zeigte sich, dass bei zu großflächiger Bestrahlung des Targets die nicht absorbierte, transmittierte Hintergrundstrahlung eine höhere Intensität aufwies als die eigentliche Punktlichtquelle. Dies ließ sich durch den Massenabsorptionskoeffizient von Nickel bei der angeregten $K_{\alpha 1}$ -Linie mit einer Energie von 7.78 keV erklären. Die Transmission von Röntgenstrahlung in Materie berechnet sich nach

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x} \quad (9.1)$$

mit μ : Massenabsorptionskoeffizient, ρ : Dichte und x : Materialdicke. Für ein Nickelblech der Dicke $x = 50 \mu\text{m}$ wird mit $\mu_{\text{Ni}(K_{\alpha 1})} = 59.8 \text{ cm}^2/\text{g}$ [41] und $\rho = 8.91 \text{ g/cm}^3$ dement-

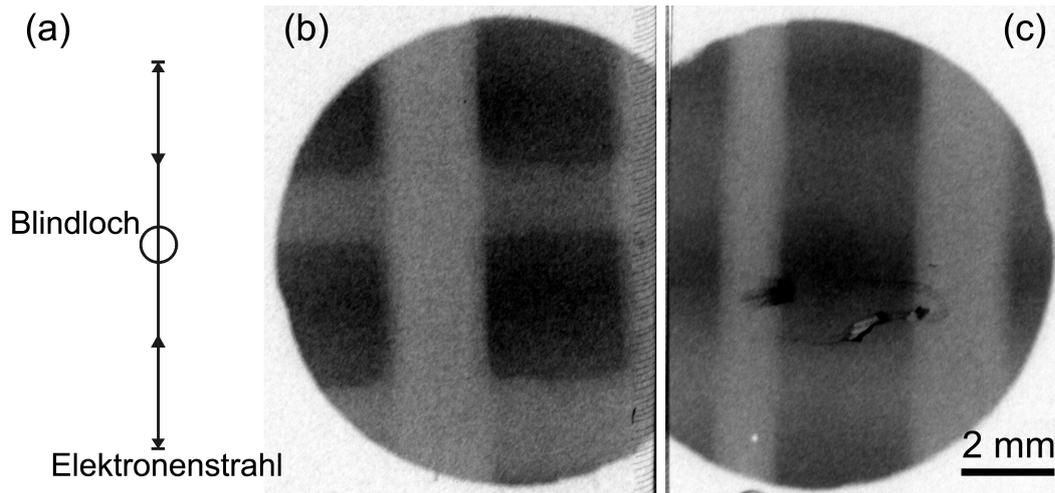


Abb. 9.3: Aufnahmen des Röntgenprojektionsmikroskops. (a) Schema der Streifenbestrahlung. (b) Streifenbestrahlung über dem Blindloch ($t_{\text{Bel}} = 2 \text{ min}$, $I_{e^-} = 29 \text{ nA}$), Ortsauflösung in y -Richtung ca. $5 \mu\text{m}$. (c) Streifenbelichtung ohne Blindloch ($t_{\text{Bel}} = 4 \text{ min}$, $I_{e^-} = 29 \text{ nA}$), daher keine Ortsauflösung in y -Richtung.

sprechend ein Anteil von 93 % der Ausgangsstrahlung absorbiert, während die transmittierten 7 % die Hintergrundstrahlung bildeten.

Aus diesen Gründen wurden für die Experimente keine flächigen, sondern streifenförmige Belichtungen durchgeführt, bei denen der Elektronenstrahl nur eindimensional auf einer Länge von $y = 70 \mu\text{m}$ hin und her bewegt wurde (siehe Abb. 9.3a). Dadurch konnte der Anteil der Hintergrundstrahlung so weit reduziert werden, dass die Wirksamkeit des Blindloches als punklichtartige Röntgenquelle sichtbar wurde. Abbildung 9.3b zeigt das Bild des Kupfer-Netzes einer solchen Streifenbestrahlung des Blindloches. Zu erkennen ist das vergrößerte Abbild des Gitters, wobei das Gitter aufgrund der Absorption der Röntgenstrahlung selbst hell erscheint. Wie zu erwarten war, ergaben sich für die x - und y -Richtung unterschiedliche Ortsauflösungen. Die Ortsauflösung in x -Richtung ist aufgrund der „Eindimensionalität“ des Elektronenstrahls ($\varnothing \sim 50 \text{ nm}$) höher als die der y -Richtung von ca. $5 \mu\text{m}$ (Blindlochdurchmesser). Als Vergleich dazu ist in Abbildung 9.3c das Ergebnis einer Streifenbelichtung gezeigt, bei der der Elektronenstrahl im Gegensatz zu (b) nicht über das Blindloch geführt wurde. Zu erkennen ist in x -Richtung die gleiche Ortsauflösung wie in (b), während die Ortsauflösung in y -Richtung ($\sim 70 \mu\text{m}$) aufgrund der in dieser Richtung ausgedehnten Röntgenquelle nicht für eine definierte Abbildung des Gitters ausreichte.

Ausblick

Es konnte prinzipiell gezeigt werden, dass mit Hilfe eines Blindloches ein Röntgenprojektionsmikroskop nach von Ardenne realisiert werden konnte. Einerseits wird dadurch eine schwächere, und somit technologisch einfachere Fokussierung des Elektronenstrahls ermöglicht. Andererseits verbessert sich der Abtransport der bei der Bremsstrahlung entstehenden Wärme, da der Bereich des dünnen Targetmaterials mit entsprechend geringer Wärmeleitfähigkeit klein gehalten werden kann. Dies sollte vor allem bei Elektronenstrahldurchmessern von wenigen 100 nm eine Rolle spielen. Da jedoch der Massenabsorptionskoeffizient des Nickels für die erzeugten Röntgenquanten der $K_{\alpha 1}$ -Linie gering ist, kommt es bei großflächiger Elektronenbestrahlung zu einer Überlagerung der eigentlichen punktförmigen Röntgenstrahlung durch die Hintergrundstrahlung. Ein Ausweg liegt in der Verwendung dickerer Targets, da die transmittierte Intensität nach (9.1) exponentiell mit zunehmender Dicke durch Absorption abnimmt. Verdoppelte man z. B. die Dicke des Nickelbleches ($x = 100 \mu\text{m}$), so würden noch 0.5 % der Ausgangsintensität der $K_{\alpha 1}$ -Quanten transmittiert werden. Jedoch müsste immer noch ein vorfokussierter Elektronenstrahl eingesetzt werden, da allein bei einem Signal/Hintergrund-Verhältnis von nur 1/2 das Größenverhältnis von Elektronenstrahldurchmesser und Blindloch auf 100/1 beschränkt wäre. Als Ausweg böte sich ein zweilagiges Target an, um so die Abschirmung mittels eines zweiten Metalls mit höherem Massenabsorptionskoeffizienten effektiver zu gestalten. Wirkungsvoll wäre z. B. ein Blindloch in einer Goldfolie, auf deren gesamter Oberfläche eine ca. 300 nm dicken Kupferschicht abgeschieden wird. Diese Kupferschicht dient dann der Erzeugung der Bremsstrahlung. Bei einer Energie von 8.04 keV ($\text{Cu } K_{\alpha}$) beträgt der Massenabsorptionskoeffizient von Gold $\mu = 208 \text{ cm}^2/\text{g}$ [41], wodurch sich bei einer Goldschichtdicke von 100 μm eine transmittierte Intensität von $I_T = 1.3 \cdot 10^{-18} \cdot I_0$ ergäbe ($\rho_{\text{Au}} = 19.81 \text{ g/cm}^3$). Mit einer solchen Anordnung könnte auch ein nur schwach fokussierter Elektronenstrahl eingesetzt werden, ohne dass es zu einer signifikant störenden Hintergrundstrahlung kommt.

9.2 Anregung von Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen (*surface plasmons*, SP) sind für viele Gebiete der Wissenschaft großem Interesse [70]. Hierbei handelt es sich um einen speziellen Typ elektromagnetischer Wellen, die an der Phasengrenze Metall/Dielektrikum (typischerweise Luft oder Glas) angeregt werden können. Dabei bewirkt das einfallende Feld eine Oszillation metallischer Elektronen, was zu einer Erhöhung und Lokalisierung des elektromagnetischen

Feldes führen kann. Die Anregung von Oberflächenplasmonen und ihr strahlender Zerfall (Emission von Photonen) ist unter gewissen Umständen möglich. Mit Oberflächenplasmonen ist es z. B. möglich, Licht, bzw. elektromagnetische Energie, in Subwellenlängenstrukturen zu konzentrieren, was zu einer Verstärkung des elektromagnetischen Feldes führt. Dadurch kann sich die Licht/Materie-Wechselwirkung verändern, bis hin zu verstärkten nichtlinearen Prozessen. Solch eine Subwellenlängenstruktur kann z. B. eine feine STM-Tunnelspitze oder aber auch eine definiert aufgeraute Probenoberfläche aus optisch aktiven Metallen sein, auf die die zu untersuchenden Moleküle absorbiert sind. Die Größe des Verstärkungsfaktors hängt dabei in hohem Maße von der Geometrie der Subwellenlängenstruktur ab, wobei vereinfachend gesagt werden kann, dass zunehmende Asymmetrie (Kreis \rightarrow Viereck \rightarrow Dreieck) und abnehmende Strukturgröße verstärkend wirken [71]. Eine Anwendung angeregter Oberflächenplasmonen ist die verstärkte Ramanstreuung (*surface enhanced Raman scattering* (SERS)) [72, 73]. Dabei kommt es u. a. aufgrund des resonanten Verhaltens von Oberflächenplasmonen an Subwellenlängenstrukturen optisch aktiver Metalle wie Gold und Silber zu einer Verstärkung des Ramansignals um viele Größenordnungen. Liegt die Gesamtverstärkung bei über 10^{12} , so gelingt sogar die Detektion einzelner Moleküle [74, 75].

In Folgenden soll das Modell der Oberflächenplasmonen kurz erläutert werden. Dann wird gezeigt, dass mit Hilfe der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen Nanostrukturen hergestellt werden konnten, an denen Oberflächenplasmonen verstärkt Photonen emittierten. Die Oberflächenplasmonen werden dabei durch inelastisch tunnelnde Elektronen in einem STM angeregt.

9.2.1 Theorie der Oberflächenplasmonen

Bei Oberflächenplasmonen tritt eine Wechselwirkung zwischen Oberflächenladung und elektromagnetischem Feld auf, bei denen die Leitungselektronen resonant mit der Lichtwelle oszillieren. Aus den Maxwell-Gleichungen ergibt sich ein vergrößerter Impuls $\hbar k_{SP}$ des Oberflächenplasmons gegenüber dem eines Photons gleicher Wellenlänge $\hbar k_0$ [76]. Damit es zur Kopplung zwischen den Moden von Photon und Oberflächenplasmon kommen kann, d. h., um zum Beispiel Oberflächenplasmonen optisch anzuregen, muss die Impulsdifferenz zwischen beiden ausgeglichen werden [77–79]. Eine Anregung von Oberflächenplasmonen kann jedoch auch durch inelastisch tunnelnde Elektronen erfolgen [80]. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass inelastisch tunnelnde Elektronen, wie sie bei der Verwendung eines Rastertunnelmikroskops zu einem Anteil von $\sim 10^{-5}$ auftreten, in der Lage sind, auf manchen Edelmetallen Oberflächenplasmonen anzuregen, die

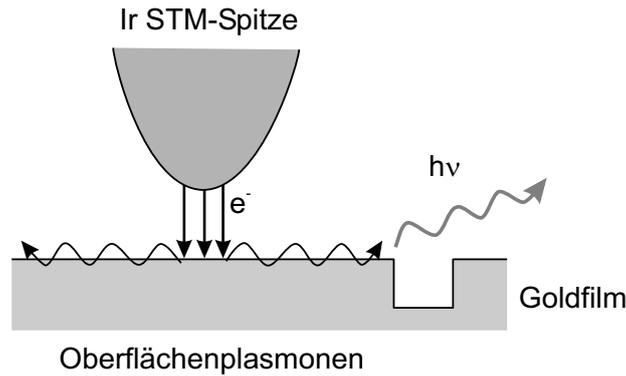


Abb. 9.4: Schematische Darstellung der Lichtemission kleiner Metallstrukturen. Durch inelastisch tunnelnde Elektronen induzierte Oberflächenplasmonen emittieren durch starke lokale elektromagnetische Felder Photonen, wie sie kleine Strukturen in optisch aktiven Metallen hervorgerufen.

ihrerseits Photonen emittieren können [81–83] Die Anzahl der Photonen sowie deren Wellenlänge ist dabei abhängig von verschiedenen Parametern, wie dem Material sowohl der Tunnelspitze als auch dem des zu untersuchenden Metalls, dem Tunnelstrom und der Tunnelspannung. Die minimale Wellenlänge der emittierten Photonen ist dabei direkt durch die Energie der Tunnelelektronen gegeben. Wird z. B. eine Goldoberfläche mit einer PtIr-Spitze abgescannt, so erstreckt sich beispielsweise das Emissionsspektrum der Photonen bei einer Tunnelspannung von $U_T = 1.65 \text{ V}$ in einem Bereich von ca. 700–1000 nm, während es bei einer Erhöhung der Spannung auf $U_T = 2.15 \text{ V}$ bereits bei ca. 600 nm beginnt. Damit einher geht die Verlagerung des Emissionsmaximums von 850 nm auf 750 nm. Der Tunnelstrom wiederum beeinflusst nur die Gesamtzahl der emittierten Photonen, nicht jedoch das Wellenlängenspektrum [84, 85].

Die mit Oberflächenplasmonen verknüpfte elektromagnetische Welle hat einen evaneszenten Charakter, d. h., das elektromagnetische Feld senkrecht zur Oberfläche klingt exponentiell mit zunehmendem Abstand ab, wodurch die Plasmonenenergie auf der Oberfläche lokalisiert bleibt. Dagegen ist entlang der Oberfläche eine Ausbreitung möglich. So haben z. B. durch infrarote Photonen angeregte Oberflächenplasmonen auf Silber eine Reichweite von bis zu 1 mm [70].

9.2.2 Experimentelle Umsetzung

Die experimentelle Umsetzung der Lichtemission kleiner Metallstrukturen wurde an einem 130 nm großen Goldquader untersucht, der an drei Seiten auf einer Tiefe von knapp

200 nm freigelegt wurde und eine Kantenschärfe von ca. 20 nm aufwies. Die Struktur (siehe Abb. 9.5a) wurde innerhalb von 18 min unter Verwendung von 170 ps, 1.6 V Pulsen in 0.01 M HCl/0.2 M KCl erzeugt ($\Phi_{\text{WE}} = 0.8 \text{ V}_{\text{Ag|AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} = 1.1 \text{ V}_{\text{Ag|AgCl}}$). Zur Messung der Lichtemission dieser Struktur wurde der Quader mit einem Rastertunnelmikroskop abgescannt und gleichzeitig die Anzahl der lokal erzeugten Photonen gemessen. Durch den Tunnelvorgang wurden Oberflächenplasmonen initiiert, die an den Kanten der Subwellenlängenstrukturen zu einem Impulsübertrag in der Lage waren und als Photonen auskoppeln konnten. Der Vorgang der Anregung der Photonen selbst ist in Abbildung 9.4 schematisch dargestellt. Zur Anregung von Oberflächenplasmonen wurde der in der vorliegenden Arbeit genutzte Aufbau zur Mikrostrukturierung so modifiziert, dass eine Verwendung als Rastertunnelmikroskop möglich war. Dies hatte den Vorteil, dass durch die große laterale Probenjustagemöglichkeit von $100 \times 100 \mu\text{m}$ die Struktur relativ einfach wiedergefunden werden konnte. Auf die wesentlichen Umbauten und Erweiterungen wird im Folgenden eingegangen.

STM-Elektronik

Der für diesen Zweck konzipierte Tunnelkopf bestand aus einem einstufigen Strom/Spannungs-Konverter mit einem Konversionswiderstand von $R = 1 \text{ M}\Omega$ (Verstärkungsfaktor 10^6) und einem Hochspannungs-Röhrenpiezo, an dem die Tunnelspitze, von äußeren elektrischen Feldern abgeschirmt, befestigt wurde. Beide Elemente wurden an einem Haltewinkel montiert, der statt des Pulstreibers am Aufbau befestigt wurde (vgl. Abb. 3.2). Der Röhrenpiezo, über den die laterale Einstellung des Tunnelkontaktes erfolgte, wurde mit einem rauscharmen $\pm 220 \text{ V}$ -Verstärker betrieben und erzielte bei einer Spannungsänderung von 390 V eine Längenänderung von $3.9 \mu\text{m}$. Das Tunnelstromsignal wurde mittels einer Tunnelelektronik weiterverarbeitet [86]. Durch Regelung der Spitzenposition konnte ein konstanter Tunnelstrom, d. h. ein konstanter Abstand zwischen Spitze und Probe (*constant-current mode*), eingestellt werden. Das sich ergebende Regelsignal wurde mit einer PC-basierten 16bit-ADC/DAC-Karte (National Instruments, 6052E) erfasst. Die Tunnelspannung wurde über eine externe Spannungsquelle in einem Bereich von $\pm 5 \text{ V}$ eingestellt.

Die Nano-Positioniereinheit übernahm einerseits in z -Richtung die Grobannäherung von Probe und Tunnelspitze, andererseits sowohl die horizontale Justierung wie auch die Rasterbewegung in xy -Richtung. Durch Nutzung des so genannten *closed-loop*-Modus für den x - wie auch für den y -Kanal war jeweils eine absolute Positionskontrolle gegeben. Dieses Konzept der Piezoansteuerungen – Röhrenpiezo für z und die Nano-Positioniereinheit

für x und y – wurde gewählt, da sich zeigte, dass die Nano-Positioniereinheit zwar für die z -Regelung zu träge war, aber dennoch eine hinreichende Stabilität hinsichtlich der Rasterbewegung lieferte. Zudem wies sie einen Arbeitsbereich von bis zu $100 \times 100 \mu\text{m}$ bei einer Schrittweite von unter 3 nm auf. Um eine zum Tunnelbetrieb ausreichende Stabilität zu erlangen, wurde die gesamte Nano-Positioniereinheit mittels kleiner Viton-Elemente abgedämpft, da es andernfalls zu resonanten Schwingungen kam, wodurch eine Messung unmöglich gemacht wurde. Die für das Abrastern der Probe benötigten Spannungsrampen wurden mit der oben erwähnten ADC/DAC-Karte generiert, die über zwei echtzeitfähige 16bit-Ausgänge verfügte.

Die Detektion der Photonen erfolgte mit einem Bialkali-Photomultiplier (RCA, 8850), der ohne Kühlung bei Raumtemperatur betrieben wurde und eine Dunkelzählrate von ca. 200 cps aufwies. Die Photonenempfindlichkeit erstreckte sich über einen Bereich von 250–600 nm, mit einem Maximum bei 375 nm. Das Photomultipliersignal wurde nach einer einstufigen Verstärkung (Ortec 113) mittels eines Pulsconverters in ein TTL-Signal umgewandelt, welches mit Hilfe einer 24bit-Zähllogik auf der ADC/DAC-Karte vom Messrechner aufgenommen werden konnte.

Software

Die für das STM nötige Steuersoftware wurde für dieses Experiment entwickelt und vollständig in LabView realisiert. Dazu zählte die Berechnung der Spannungsrampen zur xy -Rasterung, die zeitsynchrone Ansteuerung der beiden Spannungsausgänge für die xy -Position in Echtzeit sowie die gleichzeitige, ebenfalls zeitsynchrone Erfassung des STM-Regelsignals zwecks Visualisierung für das STM-Bild. Um die verstärkte Photonenemission kleiner Strukturen – angeregt durch Oberflächenplasmonen – zu untersuchen, mussten während des Abrasterns des gewünschten Abschnittes zeitsynchron die Anzahl der emittierten Photonen erfasst werden. Die zur Erstellung dieser so genannten *photonmap* benötigte Software wurde ebenfalls in LabView realisiert und konnte direkt in die STM-Software integriert werden, um die notwendige Zeitsynchronität von Spannungsrampen und Datenerfassung zu gewährleisten.

Durchführung

Bevor die *photonmap* aufgenommen werden konnte, musste die Struktur mit dem STM gefunden werden. Nach einer ersten Grobjustage mittels eines Lichtmikroskops wurde die Struktur schließlich durch STM-Aufnahmen von typischerweise $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ gefunden. Für die Messung der *photonmap* wurde der Scanbereich auf $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ verkleinert. Dabei

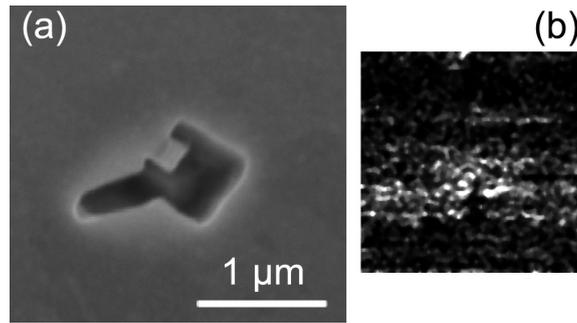


Abb. 9.5: Lichtemission kleiner Metallstrukturen durch Anregung mit inelastisch tunnelnden Elektronen. (a) REM-Aufnahme der Nanostruktur in einer Goldoberfläche (siehe Kapitel 5.6.2). (b) *photonmap* der Struktur nach Gauß-Filterung, wobei die Helligkeit eine erhöhte Photonenemission indiziert. (Tunnelparameter: $U_T = 2.25$ V und $I_T \approx 100$ nA).

wurde in x -Richtung in 1 nm Schritten gerastert, wobei die Anzahl der Photonen über jeweils 10 Schritte aufsummiert wurden. In y -Richtung wurde eine Schrittweite von 10 nm gewählt, so dass die *photonmap* letztendlich bei einer Bildgröße von 200×200 Punkten eine Ortsauflösung von jeweils 10 nm erreichte. Die Wahl der Scangeschwindigkeit erfolgte in der Art, dass die Anzahl der Photonen jeweils über 100 ms integriert wurden – ausreichend für eine erwartete Zählrate von mehreren 100 cps. Damit die Messung der Photonenemission mit dem Photomultiplier durchgeführt werden konnte, wurde der gesamte Aufbau optisch abgedichtet.

Ergebnisse

Abbildung 9.5 zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen *photonmap* (b, nach Gauß-Filterung) mit einer REM-Aufnahme der Struktur bei gleichem Maßstab (a). Die Tunnelparameter ($U_T = 2.25$ V und $I_T \approx 100$ nA) wurden dabei so gewählt, dass eine hohe Photonenausbeute erreicht werden konnte. Eine erhöhte Photonenemission ist in der *photonmap* durch eine Steigerung der Helligkeit dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die erwartete verstärkte Emission von Photonen im Bereich der Nanostruktur, wobei diese Messung vor allem die qualitative Durchführbarkeit zeigt. Als Vergleich dazu wurde – bei ansonsten gleichen Parametern – eine Messung durchgeführt, bei der die Tunnelspannung auf $U_T = 1.5$ V reduziert wurde. Durch die geringere Anregungsenergie verschob sich die obere Grenzfrequenz der angeregten Photonen in den nahen Infrarotbereich auf ca. 800 nm und war dadurch mit dem verwendeten Photomultiplier nicht mehr detek-

tierbar. Es konnte dementsprechend nur das statistische Rauschen des Tunnelstroms gemessen werden.

Ausblick

Wie schon erwähnt, war das in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Experiment nur eine erste qualitative Überprüfung, ob eine verstärkte Photonenemission an Nanostrukturen, erzeugt mit der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen, durch Anregung von Oberflächenplasmonen nachgewiesen werden kann. Dieses Ziel wurde erreicht, jedoch erfüllte der Aufbau (Photodetektion und STM) nicht die Anforderungen, die für eine quantitative Untersuchung notwendig sind. Interessant ist z. B. die Frage nach der Richtungsverteilung und der Reichweite der durch inelastisch tunnelnde Elektronen angeregten Oberflächenplasmonen. Zur einer Untersuchung könnte eine quantitative *photonmap* einer einfachen Struktur (Loch, $\varnothing < \lambda$) angefertigt werden. Da sich die Oberflächenplasmonen radial auf der Oberfläche ausbreiten, müsste das Ergebnis der Messung einer Faltung des Loches mit $1/r$ entsprechen. Hierzu entstünde aber die Notwendigkeit, zwei grundsätzliche technische Probleme zu lösen: Einerseits sollte ein angepasster Photodetektor verwendet werden, der über das gesamte Spektrum des entstehenden Lichtes (ca. 600–1000 nm) empfindlich ist, was bei der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Bialkali-Photomultiplieröhre nicht der Fall war (Quantenausbeute bei 600 nm ca. 1%). Zusätzlich könnte mit solch einem angepassten Photodetektor das Frequenzspektrum der emittierten Photonen analysiert werden, welches von der Form der Struktur abhängt, an der die Oberflächenplasmonen auskoppeln. Andererseits sollte ein Aufbau genutzt werden, dessen Mechanik vor allem in Hinblick auf STM-Messungen bei hohen Tunnelspannungen und -strömen optimiert ist. Zwar gelangen mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Aufbau stabile Tunnelmessungen bei moderaten Tunnelbedingungen ($U_T = 1.5 \text{ V}$ und $I_T \approx 1 \text{ nA}$), bei den für die *photonmap* nötigen Tunnelbedingungen ($U_T = 2.25 \text{ V}$ und $I_T \approx 100 \text{ nA}$) war es jedoch nicht mehr möglich, ein stabiles Tunnelgap aufrecht zu erhalten, da der mechanische Aufbau hierfür zu instabil war.