

**Optische Nahfeldmikroskopie und
synchrotronstrahlungsbasierte
nano-FTIR-Spektroskopie an
zweidimensionalen Halbleiterstrukturen**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Georg Ulrich

Berlin, Juli 2022

Die Arbeit entstand im Zeitraum von November 2013 bis Juli 2022 an der Freien Universität Berlin am Institut für Chemie und Biochemie unter der Leitung von Professor Dr. Eckart Rühl.

1. Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl

2. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Richter

Disputation am 15. Dezember 2022

Danksagung

Ich möchte mich bei allen, die mich während der Zeit meiner Promotion unterstützt haben bedanken, und explizit die folgenden Personen nennen:

Im Besonderen danke ich Prof. Dr. Eckart Rühl für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, in ein spannendes neues Arbeitsgebiet eintauchen zu dürfen. Seine konstruktive Kritik und die vielfältigen Kommentare zum Manuskript haben sowohl die Form als auch Inhalt der vorliegenden Arbeit maßgeblich bereichert. Ich habe vieles Wertvolles gelernt, was über den Zeitraum der Promotion hinausgeht.

Prof Dr. Mathias Richter danke ich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu übernehmen. Außerdem für die Möglichkeit, bei der PTB an der MLS arbeiten zu können und Teil der METROLOGIE MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG sein zu dürfen.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Dr. Bernd Kästner für die vielen Stunden der Diskussion der Ergebnisse, gemeinsamen Messzeiten, ständiger Motivation und auch der Zeit neben der Arbeit.

Dem Team der PTB in Berlin-Adlershof danke ich für die Unterstützung und das großartige Arbeitsklima am Speicherring. Besonders hervorheben möchte ich dabei Dr. Gerhard Ulm, Dr. Andrea Hornemann, Arne Hoehl und Dr. Peter Hermann, die mir stets nette Kollegen waren. Auch gerne erinnere ich mich an die Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt der PTB in Adlershof und den Mathematikern der PTB in Charlottenburg, durch die ich Einblicke in spannende Arbeitsbereiche erhalten habe und viel Neues lernen konnte.

Ich danke den HZB-Mitarbeitern, für die stellvertretend Dr. Jörg Feikes und Dr. Markus Ries genannt seien. Es war für mich beeindruckend, miterleben zu können, wie die enge Zusammenarbeit zwischen den Leuten vom großen und kleinen Ring wissenschaftliches Neuland eröffnen kann, und bin dankbar dafür, dass ich dieses betreten durfte.

Great thanks as well to the groups of professor Ludwig Bartels from the UC Riverside and professor Peter Dowben from the University of Nebraska-Lincoln. The collaboration with both of you and the idea of using new materials for s-SNOM initiated my involvement in the field.

Ich danke Prof. Dr. Thomas Taubner von der RWTH Aachen und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, besonders Julian Barnett, für die Zusammenarbeit am 2DEG-Thema und auch für die vielen wertvollen Kommentare und Erklärungen. Es hat mich

sehr fasziniert und gefreut, die unterschiedlichen Herangehensweisen von Physikern und Chemikern an dasselbe Thema miterleben zu dürfen.

Bei den Kollegen vom Hitachi Cambridge Laboratory bedanke ich mich für die Zusammenarbeit bei der chip-detection. Besonders Dr. Deepak Venkateshvaran (jetzt Selwyn College, Cambridge) und Prof. Dr. Jörg Wunderlich (jetzt Universität Regensburg), auch für die schöne Zeit sowohl in Berlin als auch in Regensburg.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Rühl danke ich für die herzliche Aufnahme und die gute Atmosphäre in Dahlem. Ich bedanke mich auch explizit für die Zeit neben der Arbeit bei den inzwischen ehemaligen Mitgliedern. Auch die Praktikanten und Studierenden sowohl in Dahlem als auch in Adlershof, sowohl bei BESSY II als auch an der MLS, behalte ich in guter Erinnerung. Besonders möchte ich mich bei Dr. Piotr Patoka bedanken, zuallererst für das Näherbringen der Nahfeldmikroskopie, die unzähligen Erklärungen und seine Geduld. Dziękuję!

Abschließend bedanke ich mich für die Unterstützung meiner Freunde und meiner Familie, die mich während des Studium und der Promotion so oft aufgemuntert, an mich geglaubt und mir geholfen haben.

Selbstständigkeitserklärung

Hierdurch versichere ich, dass ich meine Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Grundlagen	15
2.1	Streulichtbasierte Nahfeldmikroskopie	15
2.1.1	Rasterkraftmikroskopie	15
2.1.2	Nahfeld	16
2.1.3	Demodulation	17
2.1.4	Pseudoheterodynmodul	19
2.1.5	Breitbandmodul	23
2.2	Spitzenmodelle	24
2.2.1	Überblick	24
2.2.2	Point-Dipolmodell	25
2.2.3	Finite-Dipolmodell	26
2.3	Speicherring und Synchrotronstrahlung	31
2.4	Experimenteller Aufbau	39
2.4.1	Mikroskop	39
2.4.2	Beispielexperiment zum Imaging	42
2.4.3	Beispielexperiment zur Spektroskopie	44
2.4.4	Kalibrierung der Wellenlänge	47
3	Entwicklung neuer Betriebsmodi für das Nahfeldmikroskop	49
3.1	Low-emittance	49
3.2	Filter und Polarisator	57
4	Compressed Sensing	63
4.1	Motivation	63
4.2	Methodische Grundlagen	65
4.3	Demonstration des Einsatzes von Compressed Sensing an einer SiC-Probe	68
4.4	Ausblick	74

5	Fotostrom	77
5.1	Thermoelektrischer Effekt	77
5.2	Thermoelektrischer Sensor	79
5.3	Thermoelektrische Mikroskopie	83
5.4	Thermoelektrische nano-Spektroskopie	90
6	Steigerungen der Empfindlichkeit durch probenspezifische Optimierungen	95
6.1	Einleitung	95
6.2	MoS ₂ auf SiO ₂	97
6.3	LaAlO ₃ auf SrTiO ₃	108
6.4	Phospholipide auf Graphen	114
7	Zusammenfassung	127
8	Quellenverzeichnis	129
	Abkürzungsverzeichnis	137
	Übersetzungen	139
	Publikationen und Tagungsbeiträge	141
	Publikationen mit Bezug auf Nahfeldmikroskopie	141
	Vorträge	143
	Poster	144

Kurzfassung

Streulicht-Nahfeldmikroskopie (s-SNOM) ist eine vielseitige Methode zur Strukturaufklärung, die nicht der Beugungsbegrenzung unterliegt. Somit gelingt, unabhängig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung, die Abbildung von Strukturen auf der Nanometerebene durch die Detektion von Streulicht einer Probe, die sich im optischen Nahfeld einer Sonde befindet. Durch die Verwendung von breitbandigem Licht in Kombination mit einem Michelson-Interferometer können Infrarotspektren von einzelnen Strukturen, die kleiner als 20 nm sind, aufgenommen werden.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Strahlungsquelle für breitbandige IR-Strahlung ist der Elektronenspeicherring Metrology Light Source (MLS) der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Berlin-Adlershof. Es wird Synchrotronstrahlung aus dessen Infrarotstrahlrohr verwendet und als Nahfeldsonde wird die Spitze eines Rasterkraftmikroskops verwendet. Es wird die Entwicklung eines neuen Betriebsmodus‘ für den Speicherring beschrieben, der zur Anpassung der Synchrotronstrahlung an das Mikroskop dient, womit die Empfindlichkeit der nano-FTIR-Spektroskopie gesteigert werden kann. Um die langen Messzeiten bei der Aufnahme eines hyperspektralen Datensatzes zu verkürzen, wird die Technik des Compressed Sensing auf s-SNOM angewendet und deren Machbarkeit für eine SiC-Probe untersucht.

Es wird die Verwendung einer neuartigen Messmethode beschrieben, bei der die Detektion auf dem thermoelektrischen Effekt beruht. Somit kann auf den ansonsten bei s-SNOM verwendeten, halbleiterbasierten (und mit flüssigem Stickstoff gekühlten) Detektor im Fernfeld der Probe verzichtet werden.

Schließlich wird am Beispiel von drei Probensystemen gezeigt, wie Polaritonen ausgenutzt werden können, um die Empfindlichkeit von s-SNOM-basierten Spektroskopiemessungen zu steigern. Beim 2D-Material MoS₂ können durch die Kopplung an Phononen des Substrats SiO₂ Plasmonen spektroskopisch nachgewiesen werden, die ansonsten nicht zugänglich wären. Beim Probensystem der funktionalisierten Metalloxide SrTiO₃/LaAlO₃ kann an der Grenzfläche der beiden Perowskite durch den Einfluss der Dicke des Deckmaterials auf die Anwesenheit eines 2D-Elektronengases geschlossen werden. Auf einer Phospholipid-Monolage, welche auf Graphen aufgebracht wurde, kann mittels einer als Plasmonen-Interferometrie bezeichneten Methode eine Kontrastverstärkung erzielt werden. Hierdurch ist es wiederum möglich, Domänenstrukturen des Phospholipids abzubilden, die mittels einfacher Nahfeldmikroskopie nicht zugänglich wären.

Abstract

Scattering-type scanning-near field optical microscopy is a versatile method for structure elucidation which is not subject to the diffraction limit. Hence it is possible to map structures on the nanometer scale independently from the wavelength of the radiation used for illumination. This is achieved by detecting scattered light of a sample which is located in the optical near-field of a probe. In using broadband light and combining with a Michelson interferometer it is possible to record infrared spectra of structures smaller than 20 nm.

The radiation source used for broadband IR radiation in this thesis is the electron storage ring Metrology Light Source (MLS) of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Berlin-Adlershof. Synchrotron radiation of the storage ring's infrared beamline is applied and the tip of an atomic force microscope is used as a near-field probe. It is depicted how the synchrotron radiation is adapted to the microscope by developing a new storage ring optic, thus enhancing the sensitivity of nano-FTIR spectroscopy. In order to reduce long measurement times during the recording of a set of hyperspectral data, the technique of compressed sensing was applied to s-SNOM and its feasibility was demonstrated with a SiC-sample.

Furthermore the application of a new measuring method whose detection is based on the thermoelectric effect is depicted. Hence one can get rid of the semiconductor-based detector, which is cooled by liquid nitrogen, used otherwise in s-SNOM.

Eventually three examples utilizing polaritons on samples in order to enhance the sensitivity on s-SNOM based spectroscopy are presented. Plasmons of the 2D-material MoS₂ are coupled to the phonons of a SiO₂-substrate which allows for detection of these plasmons by means of spectroscopy, which would not be accessible otherwise. In the case of the functional oxide material SrTiO₃/LaAlO₃, it is possible to infer from the thickness of the topmost layer LaAlO₃ on the presence of a 2D electron gas between both perovskite materials. On a sample of a monolayer of phospholipid, deposited on graphene, a contrast enhancement is achieved by using a method denominated as plasmon interferometry. Hereby it is possible to map domain structures of the phospholipid, which would not be accessible by means of conventional near-field microscopy.

1 Einleitung

Zur Strukturaufklärung und chemischen Charakterisierung von nano-Materialien ist klassische optische Mikroskopie ungeeignet, da ihr Auflösungsvermögen prinzipiell beugungsbegrenzt ist. Bei Verwendung von sichtbarem Licht ergibt sich eine räumliche Auflösungsgrenze von ca. 200 nm. Viele Materialeigenschaften wie Molekülschwingungen oder kollektive Gitterschwingungen in Festkörpern sind im Bereich des infraroten Lichts (IR) aktiv. Bei Infrarotspektroskopie tritt allerdings aufgrund der hier größeren Wellenlänge als bei sichtbarem Licht das Problem des Beugungslimits in noch stärkerem Maße auf. Diese Limitierung kann mittels Nahfeldmikroskopie (engl. Scanning near-field optical microscopy, SNOM) umgangen werden, eine Methode, deren Prinzip bereits 1928 von Synge vorgeschlagen wurde [1], die jedoch erst mit Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) zu breiterer Anwendung gebracht werden konnte. In der vorliegenden Arbeit wurde mit Streulicht-Nahfeldmikroskopie gearbeitet; hierbei wird eine metallisierte Spitze mit einem Radius der Größenordnung von weniger als 20 nm als Tastspitze für Rasterkraftmikroskopie verwendet. Diese Spitze – deren Radius die räumliche Auflösungsgrenze bestimmt – dient zeitgleich als Streusonde für Infrarotlicht, welches für optische Mikroskopie und nano-Spektroskopie eingesetzt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie ein Streulicht-Nahfeldmikroskop verwendet werden kann, um nano-Strukturen mittels Infrarotspektroskopie, unter Verwendung von Synchrotronstrahlung, chemisch zu charakterisieren. Es wird beschrieben, welche Anpassungen sowohl des Mikroskops als auch des Speicherrings nötig waren, um an spektroskopische Informationen von organischen und anorganischen monolagigen Probensystemen zu gelangen.

Kapitel 2 legt zunächst die theoretischen Grundlagen zum Verständnis von Nahfeldmikroskopie und –spektroskopie. Da bei Streulicht-Nahfeldmikroskopie die verwendete Spitze zur Lichtstreuung von entscheidender Bedeutung ist, werden ebenfalls verschiedene Modelle zur theoretischen Beschreibung der Wechselwirkung von Spitze und Probe behandelt. Anschließend wird zum Verständnis der verwendeten Lichtquelle kurz auf die relevanten Aspekte von Synchrotronstrahlung im Allgemeinen und des Elektronenspeicherings MLS im Besonderen eingegangen. Zum besseren Verständnis des Lesers schließt das Kapitel mit dem konkreten experimentellen Aufbau und es werden anhand von zwei Beispielexperimenten die einzelnen Abläufe für Mikroskopie und Spektroskopie beschrieben.

Das anschließende Kapitel 3 zur Entwicklung neuer Betriebsmodi beginnt mit der Beschreibung einer auf die Nahfeldmikroskopie optimierten Optik, also eines Strahlbetriebs, speziell abgestimmt auf das Infrarotstrahlrohr des Speicherrings MLS. Die

Abbildung der IR-Strahlung auf die AFM-Spitze wird an das SNOM angepasst und somit eine Steigerung der Intensität des Nahfeldsignals erreicht, welche für die spektroskopischen Aufnahmen von Monolagen benötigt wird. Im darauf folgenden Unterkapitel wird beschrieben, dass zunächst von einer Linearität der Empfindlichkeit des Detektors ausgegangen wurde. Experimentell hat sich bei der Auswertung der spektralen Information gezeigt, dass diese Linearität gerade nicht vorliegt. Um wieder von einem linearen Ansprechverhalten des Detektors ausgehen zu können, wurden spektrale Kantenfilter und ein Polarisator in den experimentellen Aufbau integriert.

Zur spektralen Charakterisierung von Proben auf Nanometerebene ist die Technik der hyperspektralen Bildaufnahme (auch Hyperspektrales Imaging, HSI) ein hilfreiches, oft notwendiges Mittel. Dies wird in Kapitel 4 beleuchtet. Durch die große Informationsmenge beim Aufnehmen von hyperspektralen Datensätzen kommt es zu langen Messzeiten, was schlecht mit Rasterkraftmikroskopie vereinbar ist. Deswegen werden die mathematischen Methoden zur Reduktion der Datenmenge, und somit potentiell auch der Messzeit, in einem eigenen Unterkapitel beschrieben. Anhand eines bestehenden Datensatzes wird die Technik des Compressed Sensings demonstriert, Spektren rekonstruiert und mit einem vollständigen, d.h. unkomprimierten Datensatz verglichen. Da beim bisherigen Stand der Technik die bis hierher beschriebene Methode noch nicht zu einer Verkürzung der Messzeit genutzt werden kann, beschreibt das letzte Unterkapitel dieses Abschnitts, welche Weiterentwicklungen an Streulicht-Nahfeldmikroskopen nötig wären, um Compressed Sensing in vollem Umfang nutzen zu können.

Das anschließende Kapitel 5 beschreibt die Entwicklung einer neuen Detektionsmethode, die weg von halbleiterbasierter Detektion im Fernfeld führt und eine Detektion direkt auf dem Substrat ermöglicht. Hierbei wird der thermoelektrische Effekt verwendet, also die Erzeugung einer Spannung aufgrund einer Temperaturdifferenz. Auf einer eigens für die beschriebenen Messungen hergestellten Probe wird lokal ein Temperaturgradient erzeugt und aus der Messung der entstandenen Spannung auf Materialeigenschaften der Probe geschlossen.

In Kapitel 6 folgt die Beschreibung der mikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen an monolagigen Probensystemen. Eine Fragestellung hierbei ist, wie Kopplungen von Phononen und Plasmonen untersucht werden können. Es werden zum Probensystem des 2D-Materials MoS₂ auf dem Substrat SiO₂ Ergebnisse präsentiert, die mittels Nahfeldmikroskopie erhalten wurden, und der Einfluss der Zahl der Lagen von MoS₂ untersucht. Im Folgenden wird mit der Untersuchung des Probensystems LaAlO₃/SrTiO₃ ein weiteres anorganisches Material beschrieben. Das bei diesem System auftretende 2D-Elektronengas wurde bei den spektroskopischen Untersuchungen berücksichtigt. Hierzu war die in Kapitel 3 erläuterte Optimierung der Optik der Synchrotronquelle notwendig. Schließlich wird am Beispiel eines biologisch relevanten

Probensystems eine Domänenstruktur untersucht. Bei Monolagen eines Phospholipids wird gezeigt, wie sich durch die Wahl eines geeigneten Substrates in diesem Plasmonen erzeugen lassen, die mit der Monolage wechselwirken. Hierdurch lässt sich eine so große Kontrastverstärkung erzielen, dass Domänen im Phospholipid spektroskopisch untersucht werden können, was bei herkömmlicher Herangehensweise an nano-IR-Spektroskopie nicht möglich gewesen wäre.

2 Grundlagen

2.1 Streulichtbasierte Nahfeldmikroskopie

2.1.1 Rasterkraftmikroskopie

Die in dieser Arbeit verwendete streulichtbasierte Nahfeldmikroskopie (s-SNOM) beruht auf Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) [2]. Dabei wird eine scharfe Spitze in einem Raster über die Probenoberfläche geführt. Aufgrund der Notwendigkeit bei s-SNOM, einen Lichtstrahl auf die Spitze zu fokussieren, ist bei der technischen Realisierung von s-SNOM jedoch die Spitze ortsfest und die Probe unterhalb der Spitze wird bewegt. Diese Bewegung erfolgt mittels Piezoelementen, die Translation in x-, y- und z-Richtung ermöglichen. Durch ein Feedback-System wird der Abstand in z-Richtung konstant gehalten, und durch die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte wird eine Blattfeder verbogen, an der die Sondenspitze befestigt ist. Die Auslenkung dieser Spitze wird gemessen, indem ein Laser auf die Rückseite der Blattfeder geleitet und dessen Reflexion auf einer Vier-Quadranten-Diode detektiert wird. Hierdurch kann die Topographie der Probe gemessen werden.

Beim in dieser Arbeit verwendeten Aufbau [3] wird das AFM im sogenannten Tapping-Modus betrieben, auch „intermittent contact mode“ genannt. Die Blattfeder oszilliert dabei in einer klopfartigen Bewegung (engl. tapping = Klopfen) oberhalb der Probenoberfläche, wobei die Frequenz Ω dieser Oszillation gerade der Resonanzfrequenz der Blattfeder entspricht. Für die später erläuterte Demodulation des Messsignals ist Ω von Bedeutung, um unerwünschtes Hintergrundsignal zu unterdrücken. Die Amplitude der Oszillation wird während der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen typischerweise auf ca. 80 nm gehalten, der Wert von Ω ist abhängig von der mechanischen Beschaffenheit des Systems aus Blattfeder und Spitze. Die hier verwendeten kommerziellen Spitzen haben typischerweise eine Resonanzfrequenz im Bereich von 100 bis 300 kHz. Zum Schutz vor störenden äußeren mechanischen Einflüssen ist das Mikroskop auf einem schwingungsgedämpften Tisch positioniert, mit schaumstoffverkleideten Platten vor akustischen Einflüssen abgeschirmt und unerwünschte Absorptionsbanden von Luft können mittels eines Spülgasstroms aus getrocknetem Stickstoff minimiert werden.

2.1.2 Nahfeld

Ein klassisches optisches Mikroskop hat aufgrund des Abbe'schen Beugungslimits eine Auflösungsgrenze, die bei ca. der halben Wellenlänge λ_0 des verwendeten Lichts liegt. Nach [4] ist die minimal erreichbare Auflösung d

$$d = 0.61 \frac{\lambda_0}{NA} \quad \text{Gl. 2.1.1}$$

mit NA der numerischen Apertur der optischen Elemente des Mikroskops. Für sichtbares Licht ergibt sich dann eine Auflösungsgrenze von ca. 200 nm, das in der vorliegenden Arbeit verwendete Infrarotlicht hat allerdings einen Wellenlängenbereich von ca. 2.5 bis 25 μm . Die Detektion des Lichts erfolgt bei einem klassischen optischen Mikroskop für sichtbares Licht im Fernfeld, d.h. in einer Entfernung, die sehr viel größer ist als die Dimension am Entstehungsort, sprich der zu untersuchenden Probe. Das Licht kann als aus sich frei ausbreitenden (engl. freely propagating) Photonen bestehend betrachtet werden [5]. Das optische Nahfeldmikroskop hingegen nutzt evaneszente Felder aus, also solche, die sich nicht weit vom Ort ihrer Entstehung, d.h. der Oberfläche der Probe, ausbreiten. Auf Englisch werden diese Felder am Ort zwischen AFM-Spitze und Probe auch „non-propagating fields“ genannt, sie beinhalten Informationen über die Probe, die Feldintensität nimmt jedoch exponentiell mit dem Abstand ab. Ein möglicher Detektor muss sich deswegen in einer sehr geringen Entfernung befinden und wird typischerweise durch die AFM-Spitze selbst realisiert. Hierbei sind zwei Methoden etabliert, nämlich aperturbasierte und streulichtbasierte (also aperturlose) Nahfeldmikroskopie, erstere als a-SNOM, letztere als s-SNOM bezeichnet. Bei a-SNOM wird als AFM-Spitze eine Kapillare, z.B. aus Glas, verwendet, die das Licht des evaneszenten Feldes einfängt und an einen Detektor weiterleitet. In der hier vorliegenden Arbeit wird die aperturlose s-SNOM-Technik verwendet, bei der sowohl Beleuchtung der Probe als auch Einfangen des Lichts aus dem Nahfeld mittels massiver Spitzen erfolgt. Diese haben meist eine pyramidale oder kegelförmige Gestalt und sind (edel)metallbeschichtet, um eine gute plasmonische Kopplung an das Nahfeld zu realisieren. Die Detektion des eingefangenen Lichts selbst erfolgt im Fernfeld, jedoch sind zur Signalaufbereitung die im Folgenden beschriebenen Methoden nötig.

2.1.3 Demodulation

Das gestreute Licht enthält zwei Komponenten: Zum einen das Nahfeldsignal, welches aus der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe im Nahfeld resultiert. Es enthält die gewünschte Information. Zum anderen ist im gestreuten Licht das Fernfeldsignal enthalten. Dieses resultiert aus Reflexionen der optischen Elemente im Strahlengang sowie Streuung von der AFM-Spitze direkt. Diesen Anteil möchte man nicht verwenden, er wird als Hintergrund bezeichnet und muss aus dem detektierten Signal herausgefiltert werden. Es wird ausgenutzt, dass das Hintergrundsignal relativ unabhängig von der Entfernung zwischen Spitze und Probe ist, wenn diese Entfernung in der Größenordnung des Spitzenradius liegt. Das Nahfeldsignal fällt bei größerer Entfernung exponentiell ab bzw. verschwindet praktisch komplett [6]. Es ist also die Nahfeldwechselwirkung, welche für eine Signalveränderung verantwortlich ist, wenn es zwischen Spitze und Probe zu geringen Distanzänderungen kommt. Der Beitrag des Hintergrundsignals während der Bewegung der Spitze ist nichtexponentiell und kann herausgerechnet werden.

Wenn die Schwingungsfrequenz der Spitze als Ω beschrieben wird und das Spannungssignal des Detektors als $u(t)$, dann lässt sich dieses als folgende Fourierreihe darstellen:

$$u(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} u_n e^{in\Omega t} \quad \text{Gl. 2.1.2}$$

und weil $u(t)$ real ist, $u_{-n} = u_n^*$. Um die Änderungen des Hintergrundsignals zu beschreiben, werden für gewöhnlich nur die vorderen Terme dieser Reihe betrachtet.

Für infrarotes Licht konnte experimentell gezeigt werden, dass nur die ersten beiden (also $n = 0, 1$) das Hintergrundsignal beinhalten und ab dem dritten Term ($n = 2$) Informationen über das Nahfeldsignal enthalten sind [7]. Diese Terme werden als Harmonische bezeichnet, also z.B. $n = 0$ als Erste Harmonische für das Fernfeldsignal und $n = 2$ als Dritte Harmonische, welche bereits Nahfeldsignal enthält.

Die Koeffizienten u_n der Fourierreihe aus Gleichung 2.1.2 errechnen sich durch Gleichung 2.1.3,

$$u_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} u(t) e^{in\Omega t} dt \quad \text{Gl. 2.1.3}$$

mit $T = 1$ Schwingungsperiode. Dies kann, wie in der vorliegenden Arbeit, per Lock-In-Technik geschehen, alternativ wäre auch Schnelle Fourier-Transformation (FFT von engl. Fast Fourier Transformation) möglich.

2.1.4 Pseudoheterodynmodul

Das Prinzip der pseudoheterodynen Detektion, welche zur hintergrundfreien Messung von Nahfeldsignalen verwendet werden soll, wird im Folgenden entsprechend [8] erklärt. Die Bezeichnung deutet darauf hin, dass es sich um eine Weiterentwicklung der heterodynen Detektion handelt. Bei dieser wird das Messsignal mit einem Referenzsignal gemischt [6]. Das Referenzsignal hat eine leicht veränderte Frequenz als das Ursprungssignal und wird mittels eines akustooptischen Frequenzwandlers (auch akustooptischer Modulator, AOM [9]) erzeugt. Die pseudoheterodyne Detektion hingegen kommt ohne AOM aus, das Referenzsignal wird nur moduliert, seine Frequenz wird nicht verändert. In Abbildung 2.1.1 ist das Detektionsprinzip schematisch dargestellt.

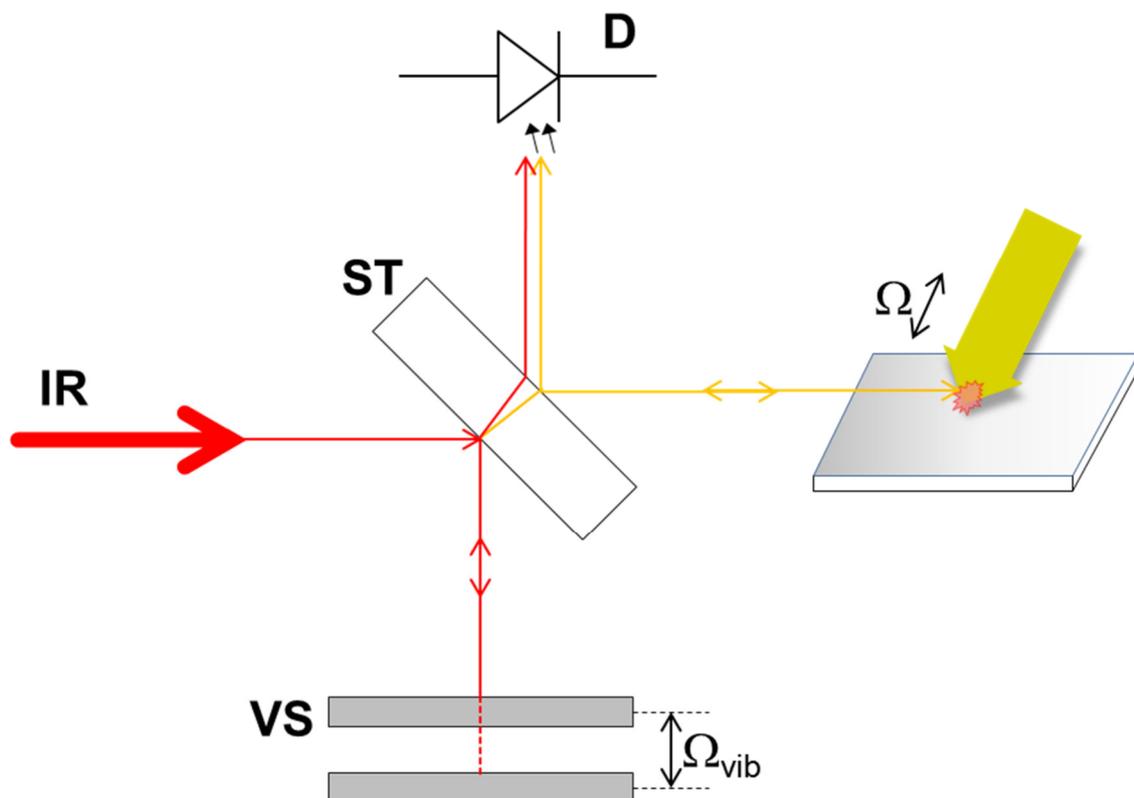


Abbildung 2.1.1: Prinzip der pseudoheterodyn-Detektion. **IR**: Einfallende Infrarotstrahlung, die auf einen Strahlteiler (**ST**) trifft. Die Hälfte des Lichts trifft auf einen mit Ω_{vib} vibrierenden Spiegel (**VS**), die andere Hälfte auf die AFM-Spitze. Referenz- und Signalpfad werden nach dem Strahlteiler kombiniert und die IR-Strahlung zum Detektor **D** geleitet.

Die einfallende Infrarotstrahlung trifft zunächst auf einen Strahlteiler und wird an diesem in Signal- und Referenzpfad aufgespalten. Das Licht auf dem Referenzpfad trifft auf einen mit der Frequenz Ω_{vib} vibrierenden Spiegel und wird zum Strahlteiler zurück reflektiert. Das Licht auf dem Signalpfad wird auf die AFM-Spitze fokussiert, wo es zur

Nahfeldwechselwirkung kommt. Im Anschluss wird das von der Spitze reflektierte Licht ebenfalls zum Strahlteiler geleitet. Nicht eingezeichnet in der schematischen Darstellung in Abbildung 2.1.1 ist der Parabolspiegel, durch den die Infrarotstrahlung auf die Spitze fokussiert wird. Hinter dem Strahlteiler werden beide Pfade kombiniert, es kommt zur Interferenz und die Infrarotstrahlung mit Nahfeldinformation und Referenzsignal wird zum Detektor geleitet.

Am Detektor wird die Intensität I des gestreuten Lichts gemessen, diese ist mit dem Feld des gestreuten Lichts E_S über folgende Beziehung verknüpft: $I \propto |E_S|^2 = E_S E_S^*$. I wiederum ist proportional zur Ausgangsspannung U des Detektors. Da E_S komplexwertig ist, muss es als Phasor beschrieben werden und lässt sich durch folgende Fourier-Reihe darstellen:

$$E_S = \sum_n \tau_n e^{(in\Omega t)} \quad \text{Gl. 2.1.4}$$

E_S setzt sich zusammen als Summe des Nahfeldes E und demjenigen des Hintergrunds E_H , ebenso wie die Koeffizienten τ_n in Gleichung 2.1.4. Diese Koeffizienten τ_n lassen sich ausdrücken als $\tau_n = \sigma_n + \sigma_{H,n}$, wobei σ_n und $\sigma_{H,n}$ die Fourierkoeffizienten von E und E_H sind.

Analog zu Gleichung 2.1.4 lässt sich die Spannung U gemäß folgender Fourier-Reihe darstellen:

$$U = \sum_n u_n e^{(in\Omega t)} \quad \text{Gl. 2.1.5}$$

Die Fourierkoeffizienten u_n lassen sich über die Summe

$$u_n = \kappa \sum_{j \geq n} \tau_{j-n} \tau_j^* + \tau_{j-n}^* \tau_j \approx \kappa (\tau_0 \tau_n^* + \tau_0^* \tau_n) \quad \text{Gl. 2.1.6}$$

ausdrücken, wobei n die Spitzenharmonische ist, in der Literatur zu Nahfeldmikroskopie meist vereinfacht nur als „Harmonische“ bezeichnet. Bei κ handelt es sich um eine Proportionalitätskonstante, die von der Empfindlichkeit des Detektors abhängig ist. Die Näherung auf der rechten Seite von Gleichung 2.1.6 wird dadurch gerechtfertigt, dass der Term τ_0 deutlich größer ist als $\tau_{n>0}$. Außerdem besteht τ_0 hauptsächlich aus $\sigma_{H,n}$, wodurch Gleichung 2.1.6 vereinfacht werden kann zu

$$u_n \approx \kappa (\sigma_{H,0} \sigma_n^* + \sigma_{H,0}^* \sigma_n) = 2\kappa \sigma_{H,0} s_n \cos(\varphi_{H,0} - \varphi_n). \quad \text{Gl. 2.1.7}$$

Dabei sind $\sigma_n = s_n e^{i\varphi_n}$ bzw. $\sigma_{H,n} = s_{H,n} e^{i\varphi_{H,n}}$ komplexwertige Koeffizienten und bei σ_n handelt es sich um den gewünschten Nahfeldbeitrag, während es sich bei $\sigma_{H,n}$ um den unerwünschten Hintergrundbeitrag handelt.

In Abbildung 2.1.1 ist der Referenzpfad abgebildet, auf dem das Referenzfeld E_{Ref} erzeugt wird. Die Phasenmodulation von E_{Ref} wird beschrieben durch

$$E_{Ref} = \rho e^{(i\gamma \sin(\Omega_{vib}t) + i\psi_{Ref})} \tag{Gl. 2.1.8}$$

mit Ω_{vib} als der Modulationsfrequenz des Referenzspiegels und ψ_{Ref} einem Offset, welcher zwischen Signal- und Referenzpfad besteht. E_{Ref} lässt sich ebenfalls als Fourier-Reihe darstellen,

$$E_{Ref} = \sum_m \rho_m e^{(im\Omega_{vib}t)} \tag{Gl. 2.1.9}$$

mit ρ_m als Koeffizienten

$$\rho_m = \rho J_m(\gamma) e^{(i\psi_R + im\pi/2)} \tag{Gl. 2.1.10}$$

und J_m als Besselscher Differentialgleichung erster Gattung mit der Ordnung m .

Wenn Ω_{vib} geringer ist als Ω , also die Schwingungsfrequenz der Spitze, dann spaltet sich jedes Streusignal einer bestimmten Harmonischen n mit $n > 0$ in Seitenbänder auf, wie schematisch in folgender Abbildung dargestellt:

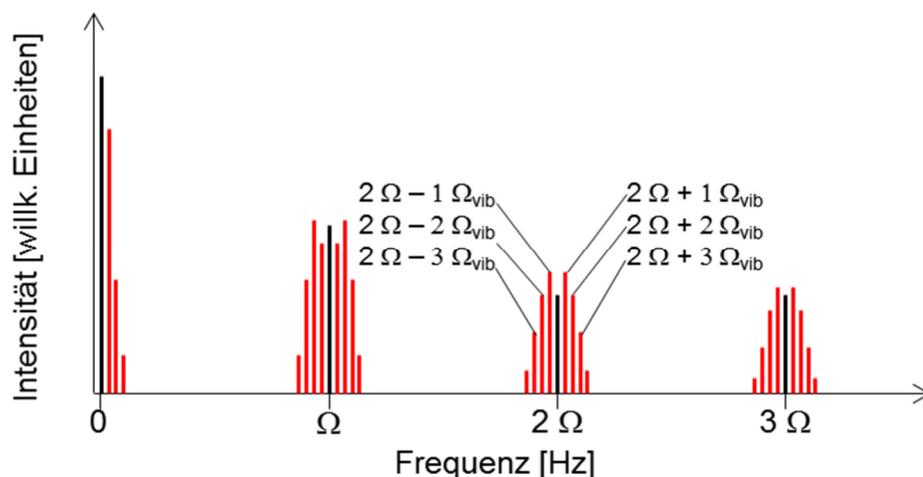


Abbildung 2.1.2: Schema der detektierten Frequenz nach [8].

In der praktischen Anwendung ist dies der Fall, da als Ω_{vib} typischerweise 300 Hz gewählt wird, während Ω durch die kommerziellen AFM-Spitzen in der Größenordnung von 10^5 Hz liegt. Die Frequenz dieser Seitenbänder beträgt $f_{n,m} = n\Omega + m\Omega_{vib}$. Im Gegensatz dazu würde das vom Detektor ausgegebene Signal einfach nur Vielfache von Ω enthalten, also $n\Omega$. Damit würden der Nahfeld- und der Hintergrundanteil multiplikativ miteinander verknüpft, wie anhand der Terme $\sigma_H\sigma_n$ und s_Hs_n in Gleichung 2.1.7 zu erkennen ist. Unter Verwendung des Referenzpfades und der dort angewendeten Phasenmodulation tritt der Hintergrund immer noch multiplikativ auf, jedoch nicht in den Seitenbändern, also bei $f_{n,m \neq 0}$. Dies ist darin begründet, dass der Hintergrund keine höheren Ordnungen hat.

Im nächsten Schritt wird verdeutlicht, wie aus den gemessenen Harmonischen die Amplituden- und Phasenanteile des gestreuten Lichts extrahiert werden können. Die Signalamplitude $u_{n,m}$ ist für $f_{n,m \neq 0}$ durch $u_{n,m} = \kappa(\tau_n\rho_m^* + \tau_n^*\rho_m)$ gegeben. Wenn die Koeffizienten ρ_m entsprechend Gleichung 2.1.10 substituiert und die komplexen Koeffizienten τ_n als $\tau_n = s_{s,n}e^{i\varphi_{s,n}}$ dargestellt werden, so ergibt sich

$$u_{n,m} = 2\kappa\rho J_m(\gamma)s_{s,n} \cos(\varphi_{s,n} - \psi_R - m\pi/2). \quad \text{Gl. 2.1.11}$$

Aus dieser Gleichung können $s_{s,n}$ und $\varphi_{s,n}$, also die Real- bzw. Imaginärteile von τ_n , erhalten werden, indem zwei Gleichungen aufgestellt werden: je eine für geradzahlige bzw. ungeradzahlige m :

$$\tau_n = k \left[\frac{u_{n,j}}{J_j}(\gamma) + i \frac{u_{n,l}}{J_l}(\gamma) \right], \quad \text{Gl. 2.1.12}$$

mit $k = e^{i\Psi_{Ref}}/2\kappa\rho$ und j gerade und l ungerade. Da $\tau_n \approx \sigma_n$, lässt sich zusammenfassend aussagen, dass bei ausreichend groß gewählter Harmonischer, also $n \geq n_0$, mittels der pseudoheterodynen Detektion eine hintergrundfreie Nahfeldmessung erfolgen kann. Aus dem Betrag des komplexwertigen τ_n ist die Nahfeldamplitude s_n und aus seinem Argument die Phase φ_n extrahierbar. Bei Verwendung monochromatischen Lichts, anschließender Änderung der Wellenlänge und schließlich erneuter Aufnahme einer mikroskopischen Messung eines Probenbereichs kann auf diesem Weg die Aufnahme eines Spektrums erfolgen. Ein einfacherer Weg, welcher breitbandige IR-Strahlung verwendet und bei dem der Referenzpfad als Teil eines Michelson-Interferometers fungiert, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.1.5 Breitbandmodul

Das von der oszillierenden Metallspitze zurückgestreute Licht wird mit einem asymmetrischen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer [FTIR] analysiert, das auf einem Michelson-Interferometer basiert. Im Gegensatz zum konventionellen FTIR fungiert die Spitze als reflektierendes Element in einem der Interferometerarme (Abbildung 2.1.3).

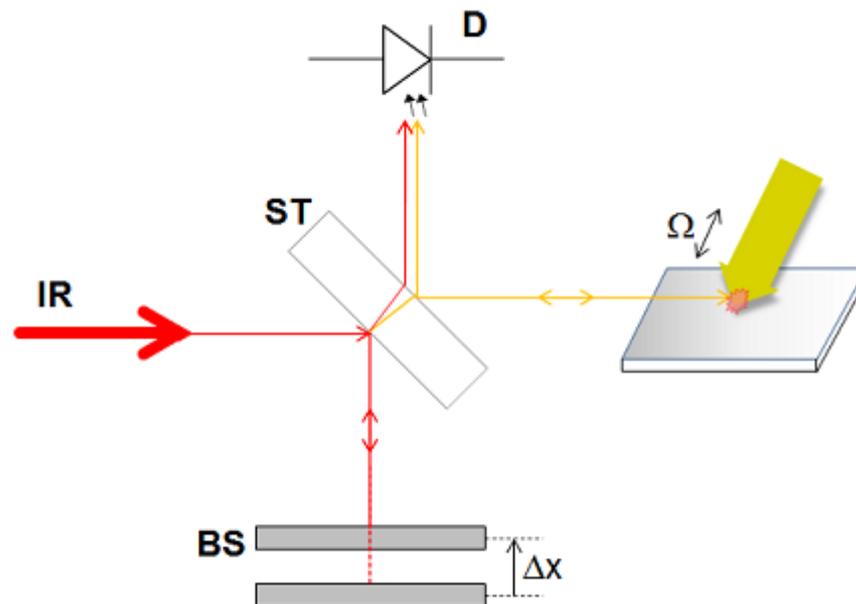


Abbildung 2.1.3: Breitbandmodul des Nahfeldmikroskops für spektrometrische Messungen. Von links fällt Infrarotstrahlung **IR** auf einen Strahlteiler **ST**. Im Strahlengang nach links dargestellt sind der Signalpfad, die Strahlung trifft auf die mit Ω oszillierende AFM-Spitze und wird zum ST zurück reflektiert. Nach unten dargestellt trifft die Strahlung auf einen beweglichen Spiegel **BS**, wird ebenfalls zum ST zurück reflektiert, interferiert hinter diesem mit dem Licht des Signalpfades und trifft auf den Detektor **D**.

Konventionelle Michelson-Interferometer werden auch als „symmetrisch“ bezeichnet, weil sie zwei Interferometerarme gleicher Länge haben. Beim hier verwendeten Interferometer sind diese beiden Wege unterschiedlich und werden als Signal- und als Referenzpfad bezeichnet. Der Signalpfad befindet sich zwischen Strahlteiler und AFM-Spitze, der Referenzpfad zwischen Strahlteiler und einem beweglichen Spiegel, sodass der Pfad um die Strecke Δx variiert werden kann. Dieses Detektionsschema ermöglicht die Aufzeichnung sowohl des Amplituden- $s(\omega)$ - als auch des Phasen- $\varphi(\omega)$ -Spektrums des rückgestreuten Lichts. Der zugehörige komplexwertige Streukoeffizient $\sigma(\omega) = s(\omega)e^{i\varphi(\omega)}$ ist definiert als Verhältnis aus Streufeld $E(\omega)$ mit dem einfallenden Feld $E_{\text{ein}}(\omega)$ gemäß $E(\omega) = \sigma(\omega)E_{\text{ein}}(\omega)$ [10].

2.2 Spitzenmodelle

2.2.1 Überblick

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über verschiedene Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche gegeben. Der Aufbau des Kapitels orientiert sich an der ungefähren chronologischen Entwicklung der Modelle und geht von einer einfachen Beschreibung der Wechselwirkung zur komplexeren, bei der mehr Aspekte berücksichtigt werden. Somit werden genauere theoretische Beschreibungen der genannten Wechselwirkung möglich.

Wie durch eine AFM-Spitze, die sich in einer geringen Entfernung von einer Probenoberfläche befindet, ein Nahfeldsignal erzeugt werden kann, lässt sich als klassisches Antennenproblem beschreiben, bei dem es einen Sender und einen Empfänger gibt [11]. Die elektromagnetische Energie wird dabei durch den Bereich des Nahfeldes geleitet, wozu eine geeignete Einkopplung erfolgen muss; im betrachteten Fall ist dies die Einkopplung in die AFM-Spitze. Durch das Verdichten elektromagnetischer Energie wird eine Feldverstärkung erreicht, welche im Falle des Nahfeldes dazu führt, dass die Spitze als eine räumlich begrenzte Lichtquelle angesehen werden kann [11]. Die Bündelung von Licht ist bei einer metallischen Spitze besonders effektiv und erfolgt bevorzugt parallel zum Schaft dieser Spitze [12]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Beleuchtung der Spitze von der Seite stattfindet und dass die Ausrichtung der Polarisation ebenfalls parallel zum Spitzenschaft, also axial, erfolgt. Bei allen Experimenten, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, ist dies die Richtung, aus der IR-Licht die AFM-Spitze beleuchtet. An der Oberfläche der Spitze werden die freien Elektronen zu einer oszillierenden Bewegung angeregt und zum Ende der Spitze geleitet [11]. Das früheste Modell zur Beschreibung der Spitze geht von einem Metallstab aus und wird deswegen auch als Blitzableitermodell (engl. lightning rod model) bezeichnet. Formuliert wurde es schon 1982 von Liao und Wokaun für Ramanstreuung [13], also noch vor der technischen Umsetzung von Nahfeldmikroskopie zwei Jahre später [14]. Da das Blitzableitermodell jedoch bei der Beschreibung des elektrischen Feldes E explizit den Dipoleffekt vernachlässigt [13], wird im folgenden Kapitel das Dipolmodell zur Beschreibung von Nahfeldwechselwirkung genauer beschrieben.

2.2.2 Point-Dipolmodell

Eines der frühesten quantitativen Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist das Punkt-Dipolmodell, engl. point-dipole [15, 16]. Hierbei wird das untere Ende der AFM-Spitze eines Nahfeldmikroskops als kugelförmig angenommen. Es befindet sich dann eine Kugel mit dem Radius a in einem Abstand r oberhalb einer Probenoberfläche. Durch den Dipol p wird innerhalb der Probe ein Spiegeldipol p' induziert. In Abbildung 2.2.1 ist diese Anordnung schematisch dargestellt.

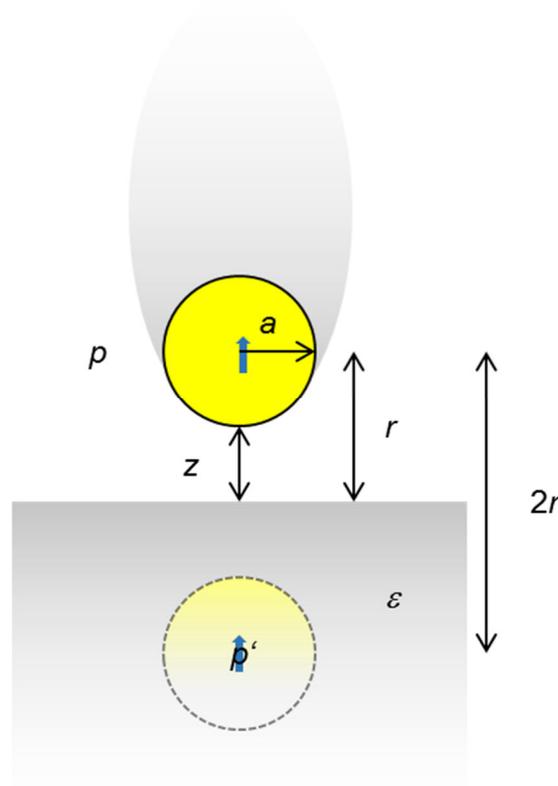


Abbildung 2.2.1: Punkt-Dipolmodell der Nahfeldwechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Die Spitze wird als Kugel mit dem Radius a betrachtet, deren Mittelpunkt sich im Abstand r oberhalb der Probenoberfläche befindet. In der Probe mit der Permeabilität ϵ bildet sich im Abstand von $2r$ unterhalb des ursprünglichen Dipols p (auch „probe dipole“) ein zweiter, „Spiegeldipol“ (auch „image dipole“) p' .

Wie aus der Einführung des Spiegeldipols hervorgeht, muss die Annahme getroffen werden, dass es sich bei der als Sonde agierenden AFM-Spitze um eine polarisierbare Kugel handle. Bei kleinen Abständen, also im Nahfeld, werden dann die Dipole p und p' durch die lokalen Felder verstärkt [17]. Die Sonde hat eine Polarisierbarkeit von α , den Radius a und befindet sich im Abstand $z = r - a$ oberhalb der Probenoberfläche. Der Dipol am Ort der Sonde ergibt sich daraus, dass ein elektrisches

Feld E die Kugel polarisiert, und es ergibt sich $p = \alpha E$. Der Dipol induziert einen Spiegeldipol p' , wenn die Probenoberfläche als metallisch mit der Permeabilität ε angenommen wird. Das Feld E entsteht in der Umgebung der AFM-Spitze durch die Beleuchtung mit dem IR-Licht.

Durch die relativ starke Vereinfachung wird diese Beschreibung inzwischen eher als intuitives Modell zur Beschreibung der Nahfeldwechselwirkung angesehen. So weisen Knoll und Keilmann explizit darauf hin [16], dass in ihrem Modell der Metallkegel unberücksichtigt bleibt, an dessen unterem Ende sich die Kugel mit dem Dipol befindet. Dadurch bleiben Antenneneffekte aus dem Fernfeld unberücksichtigt, durch die die Polarisierung genauer beschrieben werden könnte. Zur genaueren Beschreibung wurde deswegen das erwähnte Modell zum Finite-Dipolmodell erweitert, welches im nächsten Abschnitt erklärt wird.

2.2.3 Finite-Dipolmodell

Das im Folgenden beschriebene Modell des Finite-Dipols (engl. finite-dipole) stellt eine Weiterentwicklung zum Punkt-Dipolmodell dar. Die AFM-Spitze wird nicht mehr als kugelförmig angesehen, sondern wird durch ein isoliertes Rotationsellipsoid, auch „Sphäroid“, beschrieben [18]. Innerhalb dieser geometrischen Figur kann nun analytisch eine Ladungstrennung realisiert werden, ebenso wie die Gestalt der Spitze im Modell genauer an die der Realität angepasst werden kann, d.h. auch eine Ausdehnung der Spitze berücksichtigt wird. In Abbildung 2.2.2 ist schematisch die Anordnung einer AFM-Spitze oberhalb einer Probenoberfläche dargestellt. Induziert durch das einfallende Feld E_{ein} entstehen die Punktladungen Q_0 und $-Q_0$, die als Monopole angesehen werden können, weswegen dieses Modell auch teilweise als „monopole-model“ bezeichnet wird [19]. Die beiden Monopole, in Abbildung 2.2.2 als ausgefüllte Kreise dargestellt, bilden zusammen den Dipol p_0 . Befindet sich dieser Dipol in einem geringen Abstand zur Probe, dann wird nur Q_0 für die Nahfeldwechselwirkung mit der Probe als relevant angenommen [20]. Es wird eine virtuelle Punktladung Q'_0 , auch Spiegelladung genannt, induziert, die Ladung beträgt $-\beta Q_0$. Dabei ist

$$\beta = \frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_L)}{(\varepsilon_p + \varepsilon_L)}, \quad \text{Gl. 2.2.1}$$

und ε_p bzw. ε_L die dielektrischen Funktionen der Probe bzw. des umgebenden Mediums. Ist das umgebende Medium Luft, kann $\varepsilon_L = 1$ gesetzt werden.

In der Spitze, also im Modell im Sphäroid, wird durch die Spiegelladung $-\beta Q_0$ eine Ladungsverteilung in der Spitze induziert. Diese wird als ein weiterer Monopol

genähert, welcher als Q_i bezeichnet und in Abbildung 2.2.2 als nicht ausgefüllter Kreis dargestellt ist.

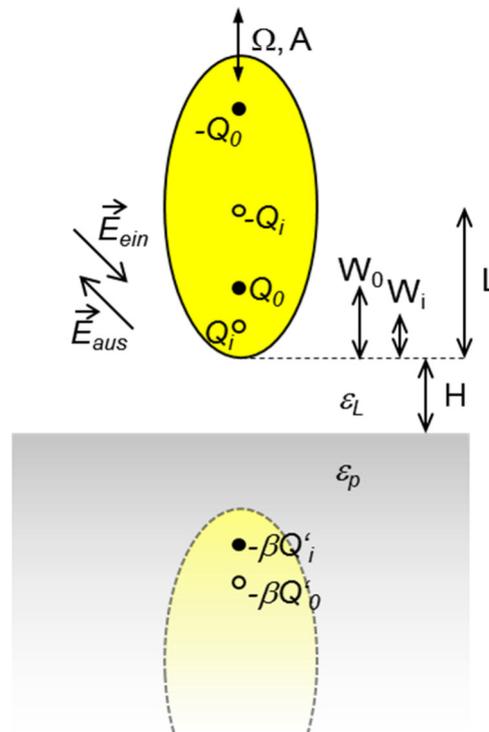


Abbildung 2.2.2: Finite-Dipolmodell. Die Spitze (gelb) wird als Sphäroid im Abstand H oberhalb einer Probenoberfläche (grau) betrachtet und durch das einfallende Feld \mathbf{E}_{ein} polarisiert. Die beiden Monopole Q_0 und $-Q_0$ bilden zusammen den Dipol p_0 . Weitere Größen siehe Text.

Das Feld von Q_i induziert wiederum eine Bildladung $Q'_i = -\beta Q'_i$ in der Probe. Daraus resultiert die folgende Rekursionsvorschrift, bei der die Position des Monopols Q_i sich im Abstand $W_1 \approx \rho/2$ oberhalb des Endes der Spitze befindet, mit ρ dem Radius der Spitze, wohingegen Q_0 an der Position $W_0 = 1.31\rho$ ist [6, 20]. Die weitere Betrachtung liefert für die Ladung Q_i , dass zwei für die Polarisierung verantwortliche Einflüsse, nämlich Q_0 und Q_i selbst, berücksichtigt werden müssen. Dabei ist

$$Q_i = \beta(f_0 Q_0 + f_i Q_i), \quad \text{Gl. 2.2.2}$$

und durch die Funktionen f_0 und f_i werden geometrische Parameter der Anordnung von Spitze und Probe berücksichtigt:

$$f_{0,i} = \left(g - \frac{\rho + 2H + W_{0,i}}{2L} \right) \frac{\ln \left(\frac{4L}{\rho} + 4H + 2W_{0,i} \right)}{\ln \frac{4L}{\rho}}. \quad \text{Gl. 2.2.3}$$

H bezeichnet darin die Höhe der Spitze oberhalb der Probe und g einen empirischen Faktor, der angibt, wie viel der in der Spitze induzierten Ladung für die Nahfeldwechselwirkung relevant ist. Für die bei s-SNOM verwendeten Spitzen liegt der Betrag von g typischerweise bei 0.7 ± 0.1 [6, 18]. Aus Gründen der Ladungsneutralität muss neben den bereits erwähnten Ladungen auch eine Ladung $-Q_i$ vorhanden sein, die sich in der Mitte des Sphäroids befindet. Die beiden induzierten Ladungen bilden den Dipol p_i , der durch die Nahfeldwechselwirkung zwischen Spitze und Probe entsteht. Das Feld des zurückgestreuten, also detektierten, Lichts E_{aus} ist direkt proportional zur effektiven Polarisierbarkeit der Spitze α_{eff} und hängt gemäß $p_i + p_0 / E_{ein}$ vom einfallenden elektrischen Feld E_{ein} ab. Es kann über das Verhältnis der beiden Dipole p_0 und p_i ausgedrückt werden:

$$\alpha_{eff} \propto \frac{p_i}{p_0} + 1 = \frac{1}{2} \frac{\beta f_0}{1 - \beta f_i} + 1. \quad \text{Gl. 2.2.4}$$

Dabei ist in $f_{0,i}$ jeweils die Höhe H der Spitze oberhalb der Probenoberfläche enthalten, die jedoch durch die Vibration der Spitze moduliert wird. Um dies zu berücksichtigen, wird

$$H(t) = H_0 + A(1 + \cos \Omega t) \quad \text{Gl. 2.2.5}$$

in Gleichung 2.2.4 eingesetzt, wobei H_0 die untere Höhe der Spitze oberhalb der Probe sei, A die Schwingungsamplitude der Spitze und Ω die Schwingungsfrequenz, vgl. Abbildung 2.2.2. Es ergibt sich eine zeitabhängige Polarisierbarkeit $\alpha_{eff}(t)$, die als Fourier-Reihe bestehend aus $\alpha_{eff,n}$ dargestellt werden kann, und der konstante Summand „+1“ wird bei der Demodulierung vernachlässigt. Um zu den gewünschten Messsignalen Amplitude S_n und Phase Φ_n zu gelangen, wird ausgenutzt, dass diese beiden proportional zur Polarisierbarkeit $\alpha_{eff,n}$ sind und gemäß $S_n \propto |\alpha_{eff,n}|$ bzw. $\Phi_n \propto \arg(\alpha_{eff,n})$ zugänglich. Da für Nahfeldmessungen, sowohl mikroskopische als auch die spektroskopischen in der vorliegenden Arbeit, jeweils eine Referenzmessung gemacht wird, ist es dann gemäß der aus Gleichung 2.2.4 erhaltenen Proportionalität möglich, einen Nahfeldkontrast zu bestimmen [20].

Das bis hierher beschriebene Finite-Dipolmodell hat sich als nützliches Hilfsmittel bei der Beschreibung vieler Nahfelduntersuchungen bewährt, weist jedoch trotzdem einige Limitierungen auf. So muss die Näherung getroffen werden, dass die Spitze ein perfekt leitendes Rotationsellipsoid sei, was mit real existierenden Spitzen innerhalb der Produktionstoleranzen nicht zu realisieren ist. Auch ist das einfallende Feld nicht immer homogen; so kommt es häufig schon durch die Probengeometrie zu Störungen. Ein weiterer Faktor, der ebenfalls durch die Probe verursacht wird, ist der Fernfeld-Reflexionskoeffizient r . Dieser beeinflusst die Amplitude S_n , was zwar in vielen

Fällen vernachlässigt werden kann [20], jedoch von Bedeutung ist, wenn die Probe aus mehreren Lagen besteht, die verschiedene Reflexionskoeffizienten aufweisen [21].

Bei den in Kapitel 5.3 präsentierten Untersuchungen von Lanthanaluminat auf Strontiumtitanat wurde gerade solch ein Probensystem verwendet, bei dem mehrere Lagen mit dann auch unterschiedlichen ε übereinander das Substrat und die Probe bilden. Um die Modellierungen des Nahfeldkontrasts durchführen zu können, wurde das Finite-Dipolmodell modifiziert und zu einem layered-Modell erweitert [22]. Unter Verwendung einer Transfermatrixmethode können auf diesem Wege Simulationen durchgeführt werden, mit denen sich experimentelle Ergebnisse vergleichen und überprüfen lassen. Als Voraussetzung hierzu ist nötig, dass die unterschiedlichen ε , aus denen das Probensystem besteht, bekannt sein müssen.

Das in Abbildung 2.2.2 dargestellte Schema wird durch die unterschiedlichen Schichten von Probe(n) und Substrat komplizierter und ist in Abbildung 2.2.3 dargestellt:

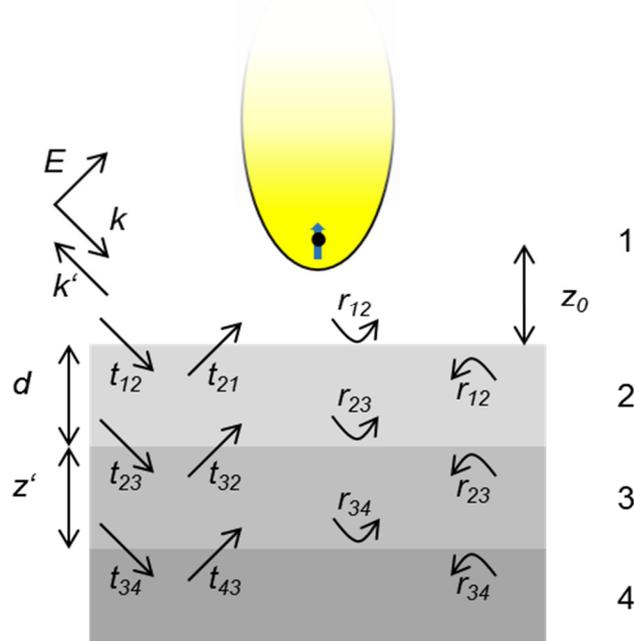


Abbildung 2.2.3: Layered-Modell der Nahfeldwechselwirkung zwischen Spitze und Probe nach [21]. r_{ij} und t_{ij} geben die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten an den Grenzflächen zwischen den Schichten 1, 2, 3 bzw. 4 an. z_0 ist der Abstand des Dipols oberhalb der Probenoberfläche, welche die Dicke d aufweist und sich oberhalb des Substrats mit der Dicke z' befindet. k und k' sind die Wellenvektoren von einfallendem und reflektiertem Licht des externen Feldes E .

Die Schichten 2 bzw. 3 entsprechen Lanthanaluminat bzw. Strontiumtitanat aus Kapitel 5.3, also Probe bzw. Substrat. Die ε der beiden Schichten im Volumen sind bekannt und können bei der Simulation verwendet werden. Durch die Variation der Dicken der enthaltenen Materialschichten sowie deren dielektrischer Eigenschaften wird ein realistischeres Modell der Erzeugung des Nahfeldsignals erzielt [22]. Ebenfalls

zugänglich wird hierdurch Tomographie mit s-SNOM [23]. Das Streuverhalten an der Spitze wird durch Betrachtung eines Substrates mit Lagen aus unterschiedlichen Materialien verändert. Dies kann bei Annahme eines homogenen Substrates nicht berücksichtigt werden und durch das layered-Modell wird eine realistischere Beschreibung der Nahfeldwechselwirkung zwischen Spitze und Probe zugänglich.

2.3 Speicherring und Synchrotronstrahlung

Die in dieser Arbeit verwendete Synchrotronstrahlung ist durch die große spektrale Bandbreite und die kontinuierliche Wellenlängenverteilung geeignet für spektroskopische Untersuchungen. Im für Infrarotspektroskopie relevanten Wellenlängenbereich von ca. 2.5 μm bis 25 μm , also Wellenzahlen von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} , existieren dafür z.B. thermische Quellen [10], die jedoch nur eine geringe Intensität aufweisen, oder Laser [24, 25], die zwar häufig eine hohe Strahlungsleistung aufweisen, jedoch nicht in einem kontinuierlichen Bereich IR-Strahlung abgeben. Den genannten Beschränkungen unterliegt Synchrotronstrahlung nicht, ist jedoch durch den größeren instrumentellen Aufwand schwieriger zugänglich und wird im Folgenden beschrieben.

Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung müssen geladene Teilchen, die auf einen signifikanten Teil der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt wurden, abgelenkt werden. In Speicherringen werden zu diesem Zweck meist relativistische Elektronen verwendet. Um diese abzulenken und auf eine Kreisbahn zu schicken, werden starke Magnete verwendet. Bei der Beschreibung kann dann von einem homogenen Magnetfeld ausgegangen werden, in welchem die Elektronen eine radiale Beschleunigung erfahren. Die theoretische Beschreibung erfolgt durch die Schwingertheorie [26], mit der sich die Flussdichte Φ_E der Photonen in Abhängigkeit der Photonenenergie E ausrechnen lässt:

$$\Phi_E = \Phi_E(E, W, B, I, \Sigma_y, \psi, d, r) \quad \text{Gl. 2.3.1}$$

Weitere Parameter, die die Flussdichte beeinflussen, sind die Energie der Elektronen W , die magnetische Induktion B am Entstehungsort der Strahlung, der Strom des Elektronenstrahls I , die effektive vertikale Quellgröße Σ_y , der vertikale Emissionswinkel ψ sowie der Abstand d und der Radius r einer Apertur [27]. Zur Verdeutlichung sind die relevanten Größen, die sich für ein Elektron auf einer Kreisbahn ergeben, in Abbildung 2.3.1 aufgeführt.

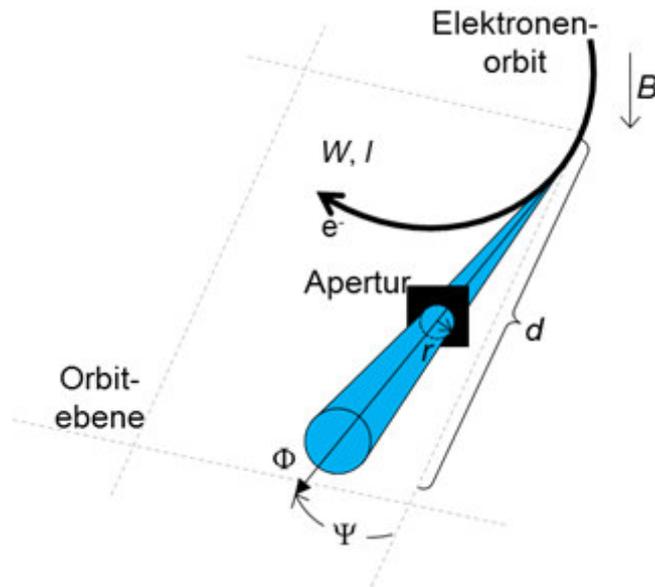


Abbildung 2.3.1: Flussdichte Φ_E für die Synchrotronstrahlung, nach [27]. Vereinfachung für den Fall einer konstanten radialen Beschleunigung von Elektronen mit relativistischer Energie. Es wird der Fall des homogenen Magnetfeldes eines Ablenkmagneten betrachtet, Parameter siehe Haupttext.

Am IR-Strahlrohr des Speicherrings Metrology Light Source (MLS) wird mittels eines Dipols im Normalbetrieb ein Photonenfluss von bis zu 10^{14} s^{-1} erreicht [28]. Die Bezeichnung Normalbetrieb bezieht sich darauf, dass auch andere Betriebsmodi möglich sind, um die Elektronen in einem Speicherring auf eine gewählte Bahn (Orbit) zu lenken. Vereinfacht lassen sich diese als Trajektorien beschreiben, die Nutzdaten wie Lebensdauer oder Fokus beschreiben und somit auch auf unterschiedliche Experimente optimiert werden können, die an der Synchrotronquelle betrieben werden.

In diesem Unterkapitel soll der theoretische Hintergrund für das Verständnis der Betriebsmodi der Synchrotronstrahlungsquelle gelegt werden, mit der das Nahfeldmikroskop betrieben wird. Die Anwendung für spektroskopische Untersuchungen wird in Kapitel 3 beschrieben. Betriebsmodi stehen hierbei für verschiedene sogenannte Strahloptiken, deren Aufgabe es ist, eine Sollbahn durch den Kreisbeschleuniger/Speicherring festzulegen sowie divergierende (geladene) Teilchen immer wieder zur Sollbahn zurück zu lenken.

Die transversale Strahlführung von Elektronen nahe Lichtgeschwindigkeit in Speicherringen erfolgt über Magnetfelder B , die eine Lorentzkraft F ausüben, beschrieben durch Gleichung 2.3.2:

$$\vec{F} = e \vec{v} \times \vec{B} \quad \text{Gl. 2.3.2}$$

mit der Ladung e der Elektronen und der Geschwindigkeit v [29].

In Abbildung 2.3.2 wird das Prinzip gezeigt: Durch die Konstruktion des Speicherrings ist eine Idealbahn definiert, die als Orbit oder Sollorbit bezeichnet wird. Davon unterschieden wird die individuelle Teilchenbahn, die in einem mitbewegten, rechtwinkligen Koordinatensystem $K = \{x, z, s\}$ beschrieben wird. Der Ursprung dieses Koordinatensystems läuft entlang der Sollbahn und folgt damit der longitudinalen Bewegung des Teilchens. Dabei geben x bzw. z die horizontale bzw. vertikale Ablage des Teilchens in Bezug auf den Orbit an. Die Koordinate s ist die Achse in Strahlrichtung. Führt die Bahn des Teilchens durch ein Magnetfeld B , wird das Teilchen abgelenkt und es dreht sich auch dessen Koordinatensystem K mit. Diese Transformation erlaubt es, eine Bewegungsgleichung für die Teilchen abzuleiten, die im Folgenden zusammengefasst wird.

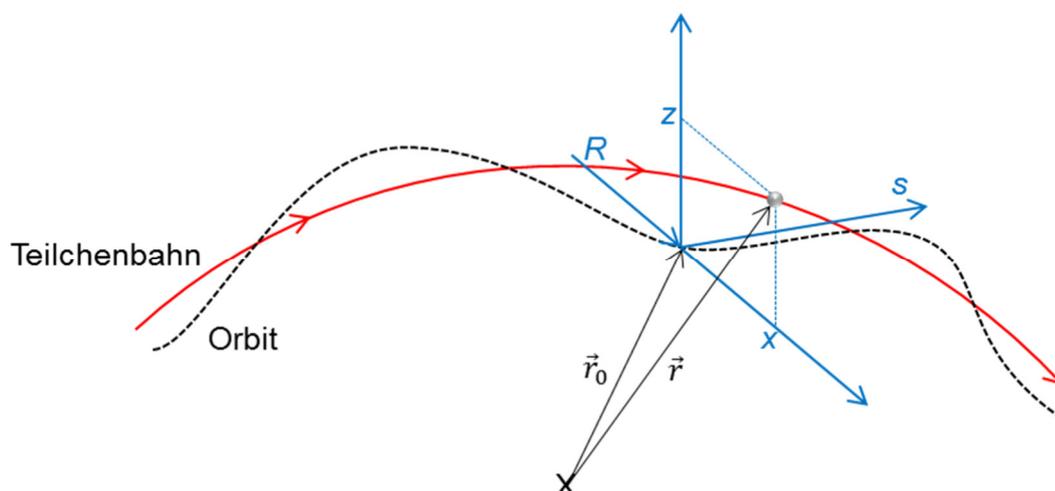


Abbildung 2.3.2: Mitbewegtes Koordinatensystem (blau) eines Teilchens nach [29]. Die Idealbahn (rot) wird als Orbit bezeichnet, der Ursprung des Koordinatensystems $K = \{x, z, s\}$ der individuellen Teilchenbahn (schwarz) läuft auf diesem Orbit. Dabei bezeichnen x und z die horizontale bzw. vertikale Position des Teilchens relativ zum Orbit sowie s die Achse in Strahlrichtung.

Es wird zunächst die Vereinfachung angenommen, dass B nur transversale Komponenten enthält, sich also beschreiben lässt als

$$\vec{B} = (B_x, B_z, 0) \tag{Gl. 2.3.3}$$

und für die Geschwindigkeit v für Teilchen, die sich nur parallel zur s -Richtung (siehe Koordinatensystem in Abbildung 2.3.1) bewegen, dass

$$\vec{v} = (0, 0, v_s). \tag{Gl. 2.3.4}$$

Die Sollbahn des Teilchens verläuft dabei hauptsächlich in der x-s Ebene. Zur Beschreibung einer geschlossenen Bahn werden die auf das Teilchen wirkenden Lorentz- und Zentrifugalkräfte F_x und F_f gleich gesetzt: $F_x = F_f$ mit

$$\begin{aligned} F_x &= -ev_s B_z \\ F_f &= m v_s^2 / R \\ \frac{1}{R(x, z, s)} &= \frac{e}{p} B_z(x, z, s). \end{aligned} \tag{Gl. 2.3.5}$$

Dabei sind m die Masse des Teilchens, R der Ablenkradius, sowie $p = m v_s$ sein Impuls. Zur Betrachtung der vertikalen Auslenkung gilt Entsprechendes. Typischerweise verläuft die Teilchenbahn nacheinander durch verschiedene Magnete, welche unterschiedliche Funktionen wie Ablenkung, Fokussierung und Bahnkorrekturen haben. B_z in der Umgebung der Idealbahn wird mittels einer Taylorreihe dargestellt:

$$B_z(x)|_{z=0} = B_{z0} + \frac{d}{dx} B_z x + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dx^2} B_z x^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3}{dx^3} B_z x^3 \dots \tag{Gl. 2.3.6}$$

Die Wirkung auf die Teilchenbahn wird dann nach Multiplikation mit e/p wie folgt definiert:

$$\frac{e}{p} B_z(x) = \underbrace{\frac{1}{R}}_{\text{Dipol}} + \underbrace{k x}_{\text{Quadrupol}} + \underbrace{\frac{1}{2!} m x^2}_{\text{Sextupol}} + \underbrace{\frac{1}{3!} o x^3}_{\text{Oktupol}} + \dots \tag{Gl. 2.3.7}$$

Multipol	Definition	Wirkung
Dipol	$\frac{1}{R} = \frac{e}{p} B_{z0}$	Strahlablenkung
Quadrupol	$k = \frac{e}{p} B'_z$	Strahlfokussierung
Sextupol	$m = \frac{e}{p} B''_z$	Kompensation der Chromatizität
Oktupol	$o = \frac{e}{p} B'''_z$	Feldfehler oder Feldkompensation

Tabelle 2.3.1: Die wichtigsten Multipole und ihre hauptsächlichsten Wirkungen auf den Verlauf der Teilchenbahnen nach [29]. Das Magnetfeld um den Strahl kann so als eine Summe von Multipolen angesehen werden, siehe Gleichung 2.3.7. Wenn nur Dipol und Quadrupole betrachtet werden, wird dies als Lineare Strahloptik bezeichnet.

Berücksichtigt man der Einfachheit halber nur Dipol- und Quadrupolfelder – dies wird als lineare Strahloptik bezeichnet –, so lässt sich die folgende Bewegungsgleichung herleiten [30], in der die Zeitkoordinate durch die Bahnkoordinate s ersetzt wurde:

$$\begin{aligned} x''(s) + \left(\frac{1}{R^2(s)} - k(s) \right) x(s) &= \frac{1}{R(s)} \frac{\Delta p}{p} \\ z''(s) + k(s) z(s) &= 0. \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.8}$$

Dabei ist p der Sollimpuls.

Da in Kapitel 3 insbesondere der sogenannte low-emittance Betriebsmodus verwendet wird, soll an dieser Stelle detaillierter darauf eingegangen werden. Hierzu wird eine lineare Strahloptik verwendet und die Bewegung nur mit Quadrupolen betrachtet, d.h. $1/R = 0$ und $\Delta p/p = 0$, sodass

$$\begin{aligned} x''(s) + k(s)x(s) &= 0 \\ k(s) &= k(s + L). \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.9}$$

Diese Differentialgleichung zweiter Ordnung ist eine Bewegungsgleichung vom Hill'schen Typ. Die Bahnfunktion $x(s)$ beschreibt eine Schwingung um die Sollbahn, deren Amplitude und Phase aber von der Position auf der Bahn s abhängen. Durch die Nebenbedingung $k(s)=k(s+L)$ wird ein periodischer Verlauf beschrieben, wobei L die Umlauflänge darstellt, sodass sich das Teilchen nach jedem Umlauf wieder am selben Ort befindet. Diese Schwingung wird als Betatronschwingung bezeichnet. Mit dem allgemeinen Lösungsansatz

$$x(s) = A u(s) \cos(\psi(s) + \phi) \quad \text{Gl. 2.3.10}$$

für die Hill'sche Differentialgleichung kann man folgende Gleichung für die Funktion $u(s)$ aufstellen:

$$\begin{aligned} \psi(s) &= \int_0^s \frac{d\sigma}{u^2(\sigma)} \\ u''(s) - \frac{1}{u^3(s)} - k(s)u(s) &= 0. \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.11}$$

Es handelt sich um eine nicht-lineare Differenzialgleichung, für welche sich im Allgemeinen keine analytischen Lösungen angeben lassen. Stattdessen wird zur Lösung ein Matrix-Verfahren angewendet, mit dem man komplexe Magnetstrukturen beschreiben kann. Hierzu wird die sogenannte Betafunktion (Amplitudenfunktion) $\beta(s)$ eingeführt

$$\begin{aligned} \beta(s) &:= u^2(s) \\ \beta(s) &= \beta(s + L) \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.12}$$

sowie für den konstanten Amplitudenfaktor A aus Gleichung 2.3.10 und als Nebenbedingung für die Periodizität analog zur Gleichung 2.3.9 die sogenannte *Emittanz* ε definiert:

$$\varepsilon := A^2. \quad \text{Gl. 2.3.13}$$

Die Oszillation $x(s)$ um die Sollbahn wird also begrenzt durch eine einhüllende (engl. „envelope“) Funktion:

$$E(s) = \sqrt{\varepsilon \beta(s)}. \quad \text{Gl. 2.3.14}$$

Die Bedeutung der Größe Emittanz wird ersichtlich, wenn man den Phasenraum aus $x(s)$ und $x'(s)$ betrachtet, die aus Gleichung 2.3.10 resultierenden harmonischen Terme eliminiert und folgende Gleichung erhält:

$$\gamma(s)x^2(s) + 2\alpha(s)x(s)x'(s) + \beta(s)x'^2(s) = \varepsilon \quad \text{Gl. 2.3.15}$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha(s) &:= -\frac{\beta'(s)}{2} \\ \gamma(s) &:= \frac{1 + \alpha^2(s)}{\beta(s)}. \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.16}$$

Die Gleichung 2.3.15 stellt eine Ellipsengleichung in der x - x' Fläche dar, wie in Abbildung 2.3.3 dargestellt.

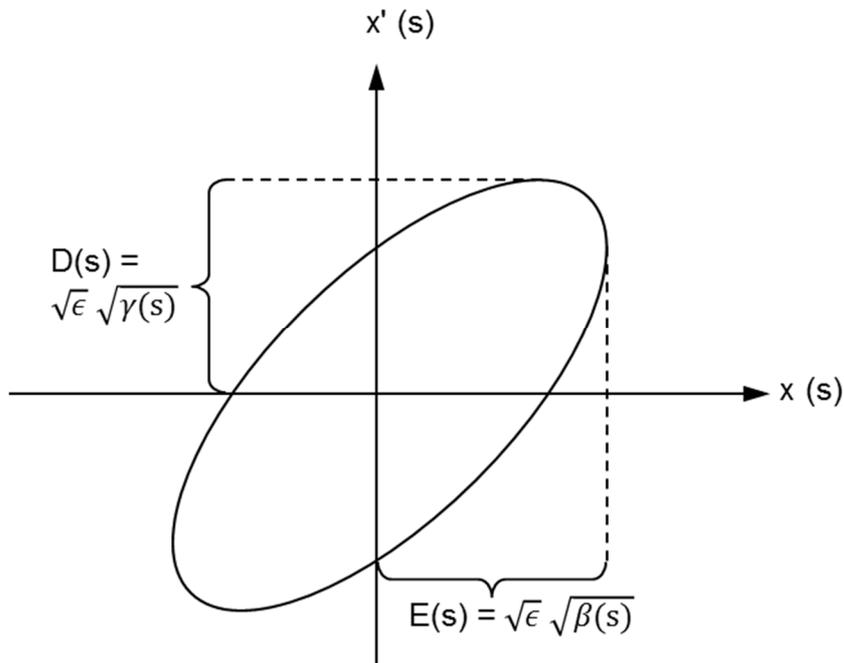


Abbildung 2.3.3 Graphische Darstellung des Querschnitts durch einen Bunch (Elektronenpaket) im Phasenraum nach [31]. $D(s)$ und $E(s)$ bezeichnen dabei die Divergenz des Strahls bzw. seine Einhüllende (engl. beam divergence bzw. beam envelope).

Neben der Einhüllenden $E(s)$ (Gleichung 2.3.14) bezeichnet man die Größe $D(s) = \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\gamma(s)}$ als die Divergenz des Strahls.

Wenn das Teilchen in einem Kreisbeschleuniger oder Speicherring viele Umläufe ausführt, ohne verloren zu gehen, spricht man von einem stabilen Strahl. Die Werte für α , β und γ variieren folglich periodisch entlang s , und nach jedem Umlauf landet das Teilchen auf einem Punkt der Phasenraumellipse.

Im Fall eines realen Speicherrings sind viele Teilchen zu betrachten, die unterschiedliche Ablagen $x(s)$ haben. Die Teilchen verteilen sich in sogenannten Bunchen (auch Pakete oder Elektronenpakete; etabliert ist die englische Bezeichnung „bunch“), die im Speicherring umlaufen. Der „single bunch“ genannte Betriebsmodus, bei dem alle Elektronen in nur einem Bunch verteilt sind, sei an dieser Stelle nur erwähnt, wurde jedoch für die vorliegende Arbeit nicht verwendet.

Sind viele Teilchen in einem Bunch gespeichert, kann eine mittlere Emittanz definiert werden als

$$\varepsilon_{SD} = \frac{\sigma^2(s)}{\beta(s)}, \quad \text{Gl. 2.3.17}$$

wobei $\sigma(s)$ die Standardabweichung der Teilchenzahldichte ρ darstellt. Für ρ wird eine zeitlich konstante Gleichverteilung angenommen, die in sehr guter Näherung als Gaußverteilung beschrieben werden kann [29]:

$$\rho(x, z) = \frac{Ne}{2\pi\sigma_x\sigma_z} e^{-\left(\frac{x^2}{2\sigma_x^2} + \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right)} \quad \text{Gl. 2.3.18}$$

Dabei ist N die Zahl der Teilchen und σ_x sowie σ_z bezeichnen horizontale sowie vertikale Strahlbreite, also den Abstand von der Strahlachse, bei der als Folge der Gaußverteilung die Ladungsdichte auf $e^{-0.5} = 0.607$ abgefallen ist. Die Gaußverteilung wiederum folgt daraus, dass das Emittieren von Photonen ein quantenmechanischer und somit stochastischer Prozess ist.

Es kann gezeigt werden, dass die Trajektorien der Teilchen kanonischen Bewegungsgleichungen folgen, sodass der Satz von Liouville gilt, nachdem das Phasenraumvolumen konstant bleibt. Das heißt, auch wenn α , β und γ (bestimmt durch die Magnetstruktur entlang s) variieren, bleibt das Teilchen im Phasenraum $x-x'$ auf einer Ellipse, deren Fläche durch $\pi\varepsilon$ festgelegt ist. Die Emittanz ist also eine für den Betriebsmodus charakterisierende Größe, woraus folgt, dass eine Verringerung der mittleren Ablage mit einer Vergrößerung der mittleren Divergenz einhergeht. Im sogenannten low- ε Betrieb der MLS ist die horizontale Emittanz viermal kleiner als im Standard-user-mode, sodass hier sowohl die Bunchgröße als auch die Divergenz klein sind. Infolgedessen sind auch die Quellgrößen und die Quelldivergenz der emittierten Photonen klein, was sich als sehr vorteilhaft für den Betrieb mit dem s-SNOM erweist, wie in Kapitel 3 beschrieben.

Ein weiterer Betriebsmodus, der in Kapitel 3 zur Anwendung kommt, ist der sogenannte low-alpha Modus, wobei hier α nicht mit dem Parameter α aus Gleichung 2.3.16 verwechselt werden darf. Das Ziel des low-alpha Modus ist die Verringerung der longitudinalen Bunchgröße, also entlang der Flugrichtung, im Gegensatz zur bisher betrachteten vertikalen Bunchgröße. Dass im Speicherring die Teilchen in einem Bunch auch eine longitudinale Verteilung mit einer definierten Bunchlänge haben, liegt an den unterschiedlichen Weglängen für Teilchen mit unterschiedlicher Energie. Hierbei spielt die oben betrachtete Ablage kaum eine Rolle [32]. Viel stärker wirkt sich eine Abweichung des Impulses p zum idealen Sollimpuls aus.

Erlaubt man in Gleichung 2.3.9 eine Impulsabweichung $\Delta p/p \neq 0$, also einen Störungsterm zur Differentialgleichung, und setzt $k = 0$, so erhält man für die Ablage $x(s)$

$$\begin{aligned} x''(s) + k(s)x(s) &= \frac{1}{R} \frac{\Delta p}{p} \\ k(s) &= k(s + L). \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.19}$$

Die Lösung von Gleichung 2.3.19 kann wie folgt angegeben werden:

$$x_g(s) = x(s) + D(s) \frac{\Delta p}{p} \quad \text{Gl. 2.3.20}$$

mit $D(s)$ der sogenannten Dispersionsbahn für $\Delta p/p = 1$:

$$\begin{aligned} D(s) &= D_0 \cos \frac{s}{R} + D'_0 R \sin \frac{s}{R} + R(1 - \cos \frac{s}{R}) \\ D'(s) &= -\frac{D_0}{R} \sin \frac{s}{R} + D'_0 \cos \frac{s}{R} + \sin \frac{s}{R}. \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.21}$$

Die Dispersionsbahnen $x_D = D(s)\Delta p/p$ haben andere Längen als der Referenzorbit (d.h. die Sollbahn bei $p = 0$), was bei der longitudinalen Fokussierung des Bunches berücksichtigt werden muss. Um die Strahloptik zu charakterisieren, definiert man einen Momentum-Compaction-Faktor:

$$\alpha = \frac{\Delta L/L_0}{\Delta p/p} \quad \text{Gl. 2.3.22}$$

wobei ΔL die Abweichung der tatsächlichen Teilchenbahnlänge von der Länge L_0 des Orbits ist. Im low-alpha Mode führt also eine Impulsabweichung zu einer geringeren Bahnlängenänderung. In den an der MLS verwendeten Optiken führt ein niedriges alpha zu einer größeren vertikalen Bunchgröße, wie in Kapitel 3 zu sehen, mit entsprechend ungünstigeren Strahleigenschaften für das s-SNOM.

2.4 Experimenteller Aufbau

2.4.1 Mikroskop

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie zum einen Bildgebung und zum anderen Spektroskopie mit dem auf Rasterkraftmikroskopie basierenden Prinzip in Kombination mit verschiedenen Lichtquellen chemische Informationen auf Nanometerebene zugänglich machen. Anschließend werden zwei Beispielmessungen präsentiert, die den typischen Ablauf dieser Betriebsmodi verdeutlichen sollen.

Für eine bildgebende Messung (engl. Imaging) wird die zu untersuchende Probe unter dem Nahfeldmikroskop platziert und an die Spitze angenähert. Als Spitzen wurden meist solche des Typs PPP-NCSTAu verwendet, d.h. pyramidenförmige, goldbeschichtete Siliziumspitzen für den kontaktlosen Betrieb (engl. non-contact mode), die an der Unterseite einer Blattfeder (engl. cantilever, im Folgenden als „Cantilever“ bezeichnet) angebracht sind. Der nominelle Krümmungsradius dieser Spitzen beträgt weniger als 50 nm und die Resonanzfrequenz der Blattfedern liegt zwischen 75 und 265 kHz [33]. Ebenfalls verwendet wurden Spitzen der sog. ARROW-Geometrie, die wie der PPP-Typ eine pyramidenförmige Spitze unterhalb des Cantilevers aufweisen, welcher in diesem Fall jedoch ein pfeilförmiges Profil hat [34]. Die mechanischen Eigenschaften ähneln denen des Spizentyps PPP, ARROW-Spitzen sind jedoch üblicherweise mit einer Pt/Ir-Legierung beschichtet. Während der Messung wird der Cantilever durch Anlegen einer Spannung – typischerweise von ca. 0.1 - 0.2 mV – zum Schwingen angeregt und das Rasterkraftmikroskop somit im Klopfbetrieb (engl. tapping, im Folgenden „Tapping-Modus“) mit einer Schwingungsamplitude zwischen 60 nm und 150 nm betrieben. Vor Beginn einer Nahfeldmessung wird die Anregungsfrequenz auf die Resonanzfrequenz dieses Cantilevers eingestellt. Dies ist notwendig, damit die Demodulierung des detektierten Lichtsignals auf die Resonanzfrequenz abgestimmt werden kann. In der Praxis wird eine Anregungsfrequenz gewählt, die um ca. 150 Hz unterhalb der Resonanzfrequenz liegt. Der Grund hierfür liegt darin, dass während einer Messung – wenn sich also Probe und Spitze in einem Abstand befinden, der nah genug für eine Messung ist – die Schwingung der Spitze gedämpft wird, wodurch sie eine geringere Frequenz aufweist als die freie, ungedämpfte Resonanzfrequenz des Cantilevers. Die Demodulierung des Lichtsignals ist notwendig, um die Nahfeldsignale aus dem detektierten Streulicht herauszufiltern. Im Gegensatz zu Nahfeldsignalen sind die im hier beschriebenen Zusammenhang unerwünschten Fernfeldsignale in großem Maße abhängig von der Auslenkung der Spitze und werden mit dieser moduliert. Durch Verwendung eines Lock-In-Verstärkers, der Teil des Neaspec-Mikroskopsystems ist,

können die Fernfeldanteile mit den Höheren Harmonischen der Modulationsfrequenz herausgefiltert werden und somit der unerwünschte Anteil des Fernfeldes unterdrückt werden.

In das Mikroskopsystem eingebaut ist eine Kamerafunktion, die ein Fernfeld-Mikroskopiebild mit einer Auflösung von $< 0.8 \mu\text{m}$ bei fünf Megapixeln liefert [35]. Der Fokus dieses Kamerabildes lässt sich unabhängig von der Position der Probe und der Position der Spitze einstellen. Zu Beginn der Annäherung von Probe und Spitze wird dieser Fokus einige hundert Mikrometer nach unten gestellt. Auf diesem Wege wird gesichert, dass der Benutzer nicht beim Verfahren der Probe in Kontakt mit der Spitze gerät. Zum Positionieren in x-, y- und z-Richtung ist der Probenstisch mit Linear-Schrittmotoren und Piezoelementen für die Grob- und die Feinausrichtung ausgerüstet. Sobald bei der Grobausrichtung die Probe im Fokus des Kamerabildes scharf erscheint, wird die in das NeaSNOM integrierte Annäherungsprozedur aktiviert. Während dieser wird die Probe aufeinanderfolgend mit dem z-Schrittmotor um $3.5 \mu\text{m}$ an die Spitze herangefahren, das z-Piezoelement nachgeregelt und das Feedback kontrolliert. Sobald sich Spitze und Probe in geeignetem Abstand befinden, tritt eine attraktive Wechselwirkung (basierend auf van-der-Waals- und Kapillarkräften, auch „snap-in“ genannt) auf und die Oszillationsfrequenz des Cantilevers ändert sich. Zur Detektion der Auslenkung der Spitze wird die Oberseite des Cantilevers mit einem Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$, im Folgenden als „deflection-Laser“ bezeichnet) bestrahlt, dessen reflektierter Strahl auf eine Fotodiode geleitet und dieser dort ausgelesen. Hierbei wird ausgenutzt, dass jede laterale Krafteinwirkung auf die Spitze zu einer Verbiegung des Cantilevers führt, die in einer Translation des reflektierten Strahls des deflection-Lasers auf der Fotodiode resultiert. Dass anstatt der Spitze die Probe bewegt wird, hat den Grund, dass die Spitze im Fokus des Infrarotlichts gehalten werden soll, was sowohl für den bildgebenden als auch für den Spektroskopiebetrieb essenziell ist. Die Abbildung 2.4.1 zeigt einen schematischen Aufbau des Nahfeldmikroskops und des Strahlengangs.

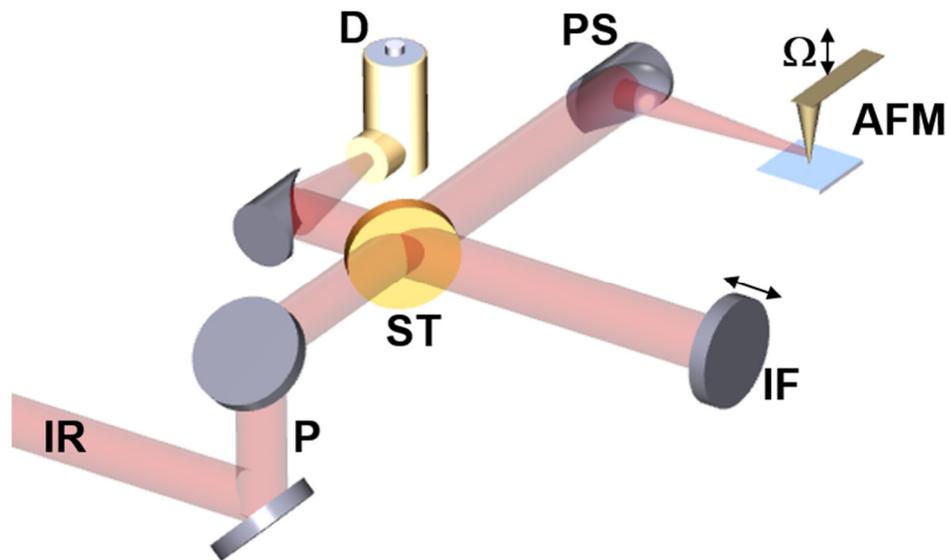


Abbildung 2.4.1: Schema des Strahlengangs am Nahfeldmikroskop mit einfallendem Infrarotstrahl IR, Periskop P, Strahlteiler ST, Parabolspiegel PS, Rasterkraftmikroskop AFM, dessen Spitze sich unterhalb des Cantilevers befindet, der mit der Frequenz Ω oszilliert, Interferometer IF und MCT-Detektor D.

Der einfallende Infrarotstrahl trifft dabei zunächst auf ein Periskop, welches zwei Aufgaben erfüllt: Einerseits kann hiermit der Strahl auf die Arbeitshöhe des Mikroskops gestellt werden und andererseits wird die Polarisation der einfallenden Synchrotronstrahlung gedreht. Nach ihrer Erzeugung im Elektronenspeicherring MLS ist diese zunächst horizontal polarisiert, muss jedoch, um maximale Feldverstärkung an der AFM-Spitze zu erreichen, auf vertikale Polarisation gedreht werden. In der Konfiguration für bildgebende Messungen befindet sich an dieser Stelle statt des Periskops ein Drahtgitterpolarisator. Als Lichtquellen für das Imaging werden zum einen CO- und CO₂-Gaslaser (PL3 und PL5 von Edinburgh Instruments [36]), zum anderen ein Quantenkaskadenlaser (MIRcat von Daylight Solutions [37], QCL für engl. quantum cascade laser) verwendet. Um eine interferometrische Detektion zu ermöglichen, wird der Infrarotstrahl als nächstes auf einen Strahlteiler geleitet und in Signal- und Referenzarm aufgespalten. Die Infrarotstrahlung entlang des Signalarms wird mittels eines Parabolspiegels auf die AFM-Spitze fokussiert. Auf demselben Weg wird nach erfolgter Nahfeldinteraktion das reflektierte Licht zurück zum Strahlteiler geleitet, der nun als Strahlkombinierer für Signal- und Referenzpfad fungiert und das Licht zu einem IR-Detektor leitet. Die Infrarotstrahlung entlang des Referenzarms wird auf einen Spiegel geleitet, sodass eine interferometrische Detektion erfolgen kann. Hierbei werden für bildgebende und spektroskopische Messungen unterschiedliche Techniken verwendet, d.h. der jeweilige Referenzspiegel führt unterschiedliche Bewegungen aus. Beim Imaging wird der Referenzspiegel zum Schwingen angeregt und oszilliert bei einer Frequenz von typischerweise 300 Hz. Hierdurch wird eine pseudoheterodyne Detektion ermöglicht [8] und eine phasenaufgelöste Bildinformation zugänglich, wie in Kapitel 2.1.4 erklärt. In

der Konfiguration für Spektroskopie führt der Referenzspiegel eine Translationsbewegung in Strahlrichtung aus, wodurch der Aufbau zu einem Michelson-Interferometer wird und durch Fourier-Transformation im Anschluss ein Spektrum rekonstruiert werden kann. Nach Kombination der Strahlen beider Interferometerarme wird das Licht zu einem IR-Detektor mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Sensor (MCT für engl. mercury cadmium telluride) geleitet. Für das Imaging wird ein MCT-Detektor von Kolmar Technologies [38] verwendet (Modell KLD-0.1-J1/11/2084), im Spektroskopiebetrieb Detektoren von Teledyne Judson Technologies [39]: Modell J15D12-M204-S050U-60 mit einem Cutoff bei 750 cm^{-1} und ein Modell J15D22-M204-S250U-60 mit einem Cutoff bei 450 cm^{-1} . Die oberen noch detektierbaren Wellenzahlen sind beim J15D12 ca. 4000 cm^{-1} und beim J15D22 ca. 3333 cm^{-1} . Als Beispiele für die beiden Detektionsmethoden werden im Folgenden jeweils eine Messung mit monochromatischer IR-Strahlung zum Imaging und eine spektroskopische Messung mit breitbandiger Synchrotronstrahlung vorgestellt.

2.4.2 Beispielexperiment zum Imaging

In diesem Abschnitt wird eine Messung beschrieben, bei der mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $5.9\text{ }\mu\text{m}$ eine Halbleiterprobe mikroskopisch untersucht wurde. Die Probe, schematisch in Abbildung 2.4.2 a) dargestellt, besteht aus Galliumarsenid, auf welches Leiterbahnen aus Gold bedampft wurden. Auf die Probe wurde anschließend per Rotationsbeschichtung (engl. spin-coating) der Kunststoff Polymethylmethacrylat (PMMA) aufgebracht. Die Materialunterschiede sind auf mehreren Wegen detektierbar, wobei hier zunächst die Topographie zu erwähnen ist.

Auf der Probe wurde eine 10 nm mal 10 nm große Region mit einer lateralen Auflösung von 150 mal 150 Pixeln gescannt, die die folgenden vier Bedeckungen beinhaltet: Galliumarsenid, Gold auf Galliumarsenid, PMMA auf Galliumarsenid sowie PMMA auf Gold.

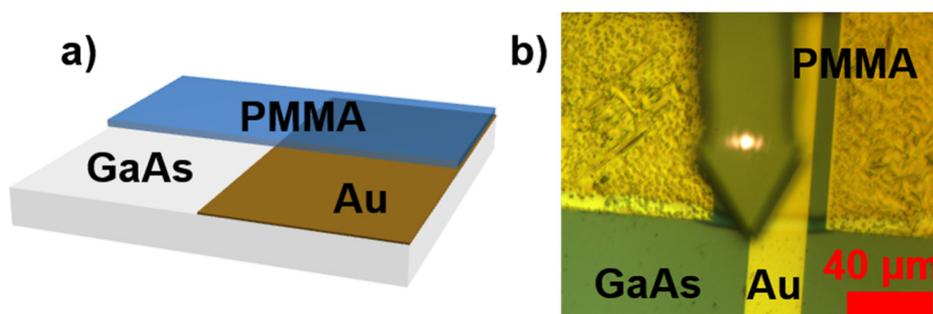


Abbildung 2.4.2: a) Schema einer Halbleiterprobe, bestehend aus Galliumarsenid (GaAs), teilweise mit Gold (Au) beschichtet, auf die der Kunststoff Polymethylmethacrylat (PMMA) aufgebracht wurde. b) Mikroskopiebild derselben Probe mit der AFM-Spitze lokalisiert an den beiden Übergängen zwischen GaAs und Au bzw. PMMA mit und ohne Beschichtung. Mittig zu sehen ist der pfeilförmige Cantilever, an dessen Unterseite sich die AFM-Spitze befindet, analog zur schematischen Darstellung in Abbildung 2.4.1.

Diese Region ist in Abbildung 2.4.3 dargestellt. Anhand der AFM-Topographie ist ein Höhenunterschied von 150 nm beim Übergang von der Galliumarsenid-Basisschicht zur Gold-Leiterbahn zu erkennen. An der Stelle der Bedeckung mit PMMA ist ebenfalls ein solcher Höhenunterschied beim Übergang von GaAs zu Au auszumachen, hier beträgt dieser jedoch nur 110 nm. Der Übergang von unbedecktem Substrat zu den Stellen mit PMMA beträgt jeweils 140 nm, ist jedoch deutlich weniger scharf als der Übergang zum Metall. Die Auswertung der Messdaten aus den Imaging-Experimenten erfolgt mit der Software Gwyddion [40]. Neben der in Abbildung 2.4.3 a) gezeigten 2D-Darstellung ist es hiermit zum Beispiel auch möglich, Höhenprofile zu extrahieren, Höhenkarten zu normalisieren oder Filter auf die Messwerte anzuwenden, sowie 3D-Ansichten wie die in Abbildung 2.4.3 b) zu erstellen.

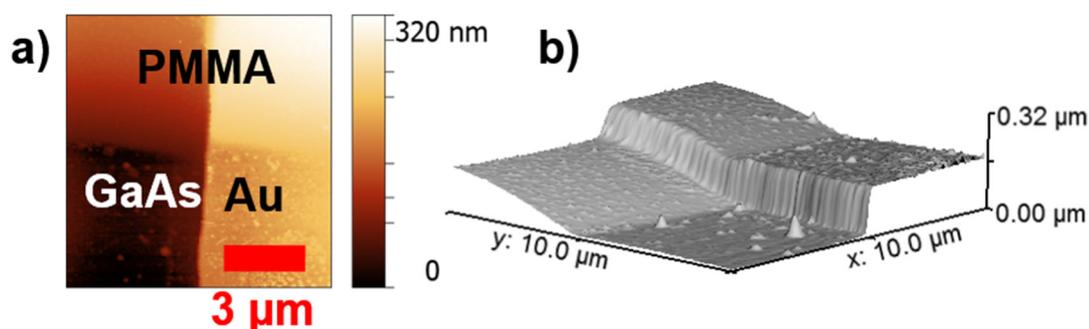


Abbildung 2.4.3: a) AFM-Topographiebild der Halbleiterprobe, gemessen mit einer Beleuchtung mit 1695 cm^{-1} . b) 3D-Konturplot derselben Stelle, um 45° im Gegenuhrzeigersinn gedreht. Höher liegender Bereich: Au, niedriger liegender Bereich: GaAs. Die Kante zwischen den Bereichen mit und ohne PMMA-Beschichtung ist unscharf.

Die Bedeckung mit dem Kunststoff ist ebenfalls anhand der optischen Bilder auszumachen, siehe Abbildung 2.4.4 a), gemessen bei 1695 cm^{-1} ($5.9\text{ }\mu\text{m}$ Wellenlänge). Es wurde ein MIRcat Quantenkaskadenlaser von Daylight Solutions verwendet, der mit vier Kavitäten für die Zentralwellenlängen 4.0 , 5.8 , 6.2 sowie $9.5\text{ }\mu\text{m}$ ausgerüstet ist. Aufgrund der geringeren Reflektivität von PMMA gegenüber sowohl GaAs als auch Au ist die Intensität von Nahfeldsignalen beim Imaging auf PMMA niedriger, wodurch die Bedeckung mit dem Kunststoff deutlich besser als in der Topographie auszumachen ist. Abbildung 2.4.4 b) zeigt, wie sich eine weitere Eigenschaft von PMMA zur Lokalisierung ausnutzen lässt: die Carbonyl-Streckschwingung bei 1734 Wellenzahlen [41]. Im Gegensatz zur weiter oben beschriebenen Messung wurde der Quantenkaskadenlaser hierfür auf $5.77\text{ }\mu\text{m}$ Wellenlänge eingestellt, d.h. 1733 cm^{-1} . Die Wellenlänge der vom QCL emittierten Strahlung lässt sich auf $0.01\text{ }\mu\text{m}$ genau einstellen, somit sind $5.77\text{ }\mu\text{m}$ die bestmögliche Annäherung an die Carbonyl-Streckschwingung. Nun kann die Probe resonant gemessen werden und es wird, wie im oberen Bereich von Abbildung 2.4.4 b) zu erkennen, deutlich, dass PMMA zu einer Verstärkung der Nahfeldsignale führt. Hingegen tritt beim Imaging bei 1695 cm^{-1} im Phasenbild so gut wie kein Kontrast zwischen den Stellen mit und ohne PMMA auf.

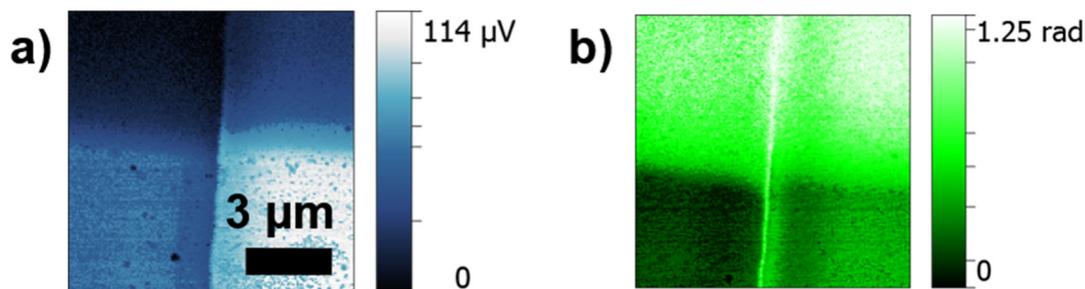


Abbildung 2.4.4: a) SNOM-Amplitudenbild der Halbleiterprobe, gemessen während einer Beleuchtung mit 1695 cm^{-1} . b) SNOM-Phase derselben Probe an derselben Stelle während Beleuchtung mit 1733 cm^{-1} . Der Maßstabsbalken gilt für beide Bilder.

2.4.3 Beispielexperiment zur Spektroskopie

Nachdem per Imaging eine Position gefunden wurde, an der ein Spektrum aufgenommen werden soll, wird die Probe an diese Stelle gefahren. Als Quelle wird breitbandige Infrarot-Synchrotronstrahlung der MLS verwendet [42]. Die Anpassung der Synchrotronstrahlung an das Nahfeldmikroskop zur Steigerung der Empfindlichkeit des Spektroskopiebetriebs wird in Kapitel 3 beschrieben. Dem Strahlengang entsprechend

Abbildung 2.4.1 folgend, wird die Infrarotstrahlung mit einem ZnSe-Strahlteiler in Signal- und Referenzpfad aufgespalten. Auf dem Signalpfad tritt zwischen Spitze und Probe eine Nahfeldwechselwirkung auf, das gestreute Licht wird zurück zum Strahlteiler reflektiert und tritt ab diesem Punkt mit der Strahlung des Referenzpfads in Überlagerung. Am Ende des Referenzpfads befindet sich ein beweglicher Spiegel, der eine Translation ausführt, als maximaler Verfahrweg sind hierbei 1.5 mm möglich. Unterhalb dieses Punktes, an welchem der Strahlteiler Signal- und Referenzpfad kombiniert, tritt interferometrische Wechselwirkung auf. Das am MCT-Detektor ankommende Interferogramm ist komplexwertig, enthält also spektrale Anteile aus Real- und Imaginärteil, die als Magnitude und Phase dargestellt werden. Zur Auswertung wird auf das Interferogramm vor der Fouriertransformation meist eine Fensterfunktion angewendet und auf das Spektrum einer Messung referenziert, die im relevanten Spektralbereich „spektroskopisch flach“ ist, also keine spektralen Merkmale aufweist. In Abbildung 2.4.5 gezeigt ist ein Interferogramm von Polymethylmethacrylat (PMMA),

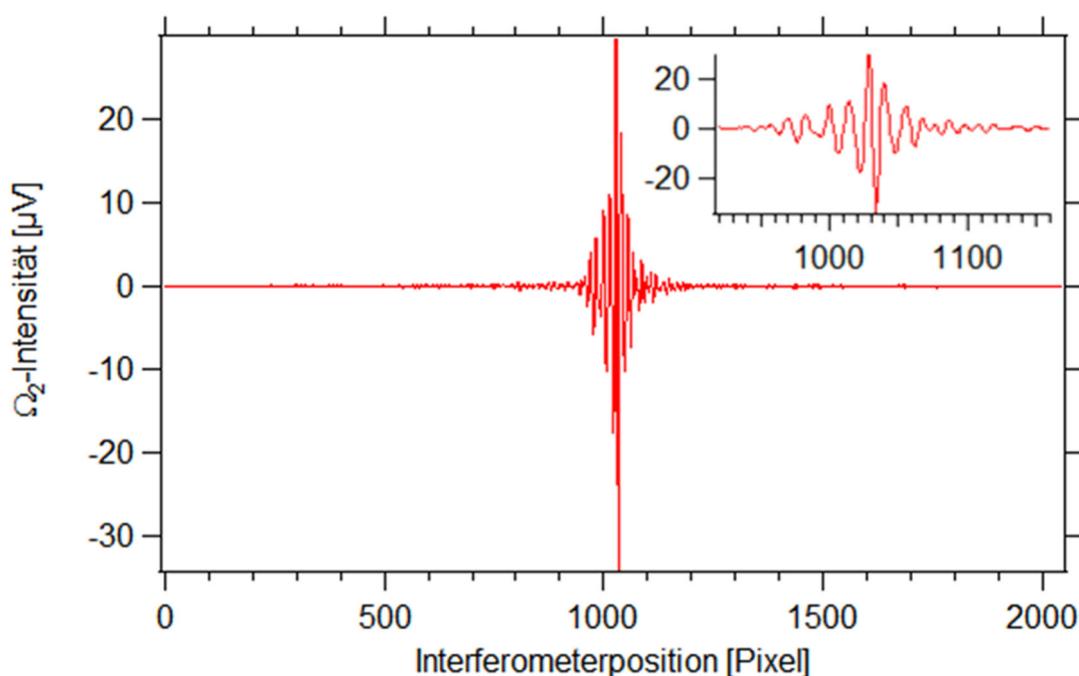


Abbildung 2.4.5: Interferogramm einer Spektroskopieaufnahme (zweite Harmonische) von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit Silizium als Substrat, Mittelwert aus fünf Interferogrammen. Einsatz: Zoom auf den Bereich um den center burst.

bestehend aus dem Mittelwert von fünf Messungen, aufgenommen bei einem Ringstrom der MLS von 86 mA und demoduliert mit der zweiten Harmonischen der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Der Einsatz in Abbildung 2.4.5 zeigt eine Vergrößerung auf den Bereich des größten Maximums (engl. center burst) an der Weißlichtposition, d.h. an derjenigen Position des Referenzspiegels, an der Signal- und Referenzpfad gleich lang sind. Anschließend wurde das aus diesen Messungen durch Fourier-Transformation erhaltene Spektrum auf dasjenige einer Messung von Gold referenziert.

In Abbildung 2.4.6 ist der Phasenanteil des Spektrums dargestellt, welcher mit der Absorption korrespondiert.

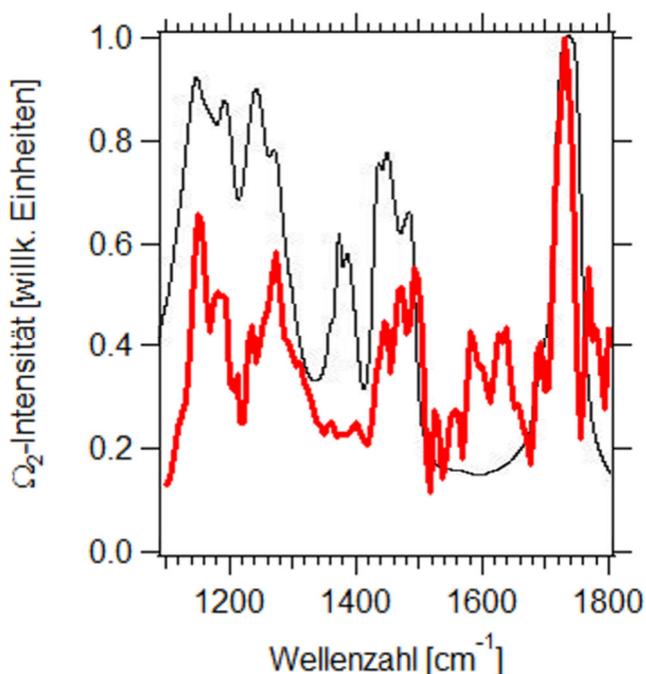


Abbildung 2.4.6: Phasenanteil eines Nahfeldspektrums (rot) einer 80 nm dicken PMMA-Schicht auf Gold, gemittelt über fünf Spektren. Es wurde das Spektrum einer Referenzmessung auf reinem Gold subtrahiert. Als Länge des Verfahrenswegs des Referenzspiegels wurde 800 µm eingestellt, aufgeteilt auf 2048 Schritte, die Verweildauer pro Pixel betrug 33 ms. Hinterlegt (schwarz) ist ein Fernfeldspektrum vom PMMA in KBr [41], Bandenzuordnung siehe Text.

In derselben Abbildung hinterlegt ist ein Fernfeldspektrum von PMMA in KBr [41] aus der Referenzdatenbank Spectral Database for Organic Compounds. Die stärkste Bande in beiden Spektren, um 1730 cm⁻¹, ist der Carbonylbande zuzuordnen [43]. Der Umstand, dass im Fern- und Nahfeld unterschiedliche Bandenpositionen auftreten können, ist aus der Literatur über s-SNOM bekannt [44] und ist darin begründet, dass das Phasensignal bei dünnen Proben dickenabhängig ist.

2.4.4 Kalibrierung der Wellenlänge

Das Interferogramm entsteht durch Überlagerung von Licht aus dem Signal- und dem Referenzpfad. Durch das Verfahren des beweglichen Spiegels, vgl. Kapitel 2.1.5, wird Licht vom Referenzpfad erhalten. Bei nicht kalibrierter Länge des Referenzpfads sind die Wellenzahlen des nach der Fouriertransformation erhaltenen Spektrums rot- bzw. blauverschoben. Die Kalibrierung kann beim neaSNOM-Gerät in der Software erfolgen, indem ein Proportionalitätsfaktor eingestellt wird, durch den nach der Fouriertransformation das Spektrum auf die korrekten Wellenzahlen skaliert wird. Um zu entscheiden, welche Wellenzahlen in der Software eingestellt werden sollten, wurde ausgenutzt, dass die Fouriertransformation von monochromatischer Strahlung ein Spektrum mit nur einem scharfen Peak erzeugt. Anstatt nun, wie herstellerseitig vorgesehen, das Spektroskopiemodul mit breitbandiger IR-Strahlung zu beleuchten, wurden der Quantenkaskadenlaser auf die Wellenzahlen 950 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} eingestellt, die jeweiligen Spektren berechnet und die erhaltenen Wellenzahlen abgelesen. In Abbildung 2.4.7 ist dies beispielhaft für 950 cm^{-1} anhand der Rohdaten der neaspec-Software dargestellt.

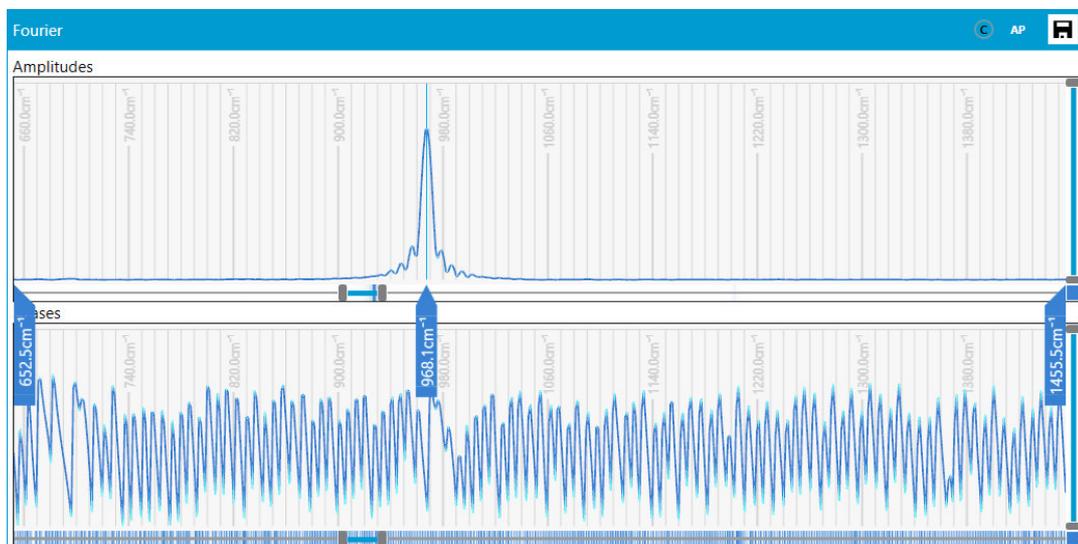


Abbildung 2.4.7: Rohdaten der Fouriertransformierten bei Einstrahlung mit 950 cm^{-1} des QCL (oben) und das Interferogramm (unten). Die Länge des Fahrwegs betrug $800\text{ }\mu\text{m}$ und dieser wurde in 900 Schritte unterteilt.

Bei den genannten Wellenzahlen ergaben sich abgelesene Peaks bei $968,1\text{ cm}^{-1}$, $1764,0\text{ cm}^{-1}$ und $2549,7\text{ cm}^{-1}$, in der Software war ein Proportionalitätsfaktor von 1.003656 eingestellt. Um die Werte der eingestrahelten Wellenzahlen zu erhalten, wurde dieser Faktor auf 0.983977 aktualisiert. Die somit angezeigten Messwerte weisen eine relative Abweichung von jeweils unter 0.1% zum Wert der Wellenzahlen des QCL auf.

3 Entwicklung neuer Betriebsmodi für das Nahfeldmikroskop

3.1 Low-emittance

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Synchrotronstrahlung (SR) für die Nutzung des Nahfeldmikroskops optimiert wurde. Die Metrology Light Source (MLS) ist hierzu in besonderem Maße geeignet, da viele Parameter des Speicherrings variiert werden können und ständiger Entwicklung unterliegen. So sind spezielle Nutzermodi möglich, die in enger Kooperation zwischen Physikalisch-Technischer Bundesanstalt (PTB) und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) entwickelt werden [45]. Standardmäßig wird der Speicherring in einem Modus betrieben, der die Nutzung von Strahlung von Infrarot (IR) und Terahertz (THz) (an der MLS Wellenlängen λ zwischen 0.6 μm und 7 mm [46]) bis in den Bereich weicher Röntgenstrahlung (am VUV-Strahlrohr der MLS Wellenlängen von 4 bis 400 nm [47]) ermöglicht und hierbei die horizontale und vertikale Bunchgröße bei abfallendem Ringstrom möglichst konstant hält [42]. Dies wird als Normalbetrieb oder auch Standardnutzertoptik bezeichnet. Im Sonderbetrieb sind an der MLS weitere Optiken möglich, welche charakteristisch für die Dynamik der Elektronenzustände in einem Bunch sind. So ermöglicht die für kurze longitudinale Bunchlängen optimierte Optik die besonders intensive Emission kohärenter SR im THz-Bereich [45]. Hierfür ist der Betrieb in einer sogenannten low- α Optik erforderlich [48]. Der Faktor α ist hierbei ein Maß für die Impulskompression (engl. momentum compaction factor) und wird definiert als das Verhältnis der relativen Änderung der Weglänge eines Teilchens auf einer Kreisbahn $\Delta L/L_0$ zur relativen Impulsänderung dieses Teilchens $\Delta p/p_0$, siehe Gleichung 2.3.21. Ein niedriges α bewirkt daher eine geringere Abhängigkeit der Umlaufzeit vom Teilchenimpuls, welches bei der longitudinalen Fokussierung vieler umlaufender Teilchen eine wichtige Rolle spielt, näheres siehe Kapitel 2.3.

Soll die Infrarotstrahlung eines Speicherrings für ein Streulicht-Nahfeldmikroskop (s-SNOM) verwendet werden, ist ein entscheidender Punkt neben der Polarisationsrichtung eine möglichst hohe Beleuchtungsstärke des IR-Spots auf der AFM-Spitze des SNOM. Die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts sollte parallel zur Achse der Spitze sein, damit eine Oberflächenladung induziert wird, deren Amplitude am Ende der Spitze maximal ist. Diese Ladung bildet eine oszillierende Stehende Welle (ein Oberflächenplasmon) und die daraus resultierende Feldverstärkung ist essenziell für die Erzeugung einer Abbildung beim SNOM [11]. Auf die Polarisation wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen. Zur Erhöhung der auf die AFM-Spitze gelangenden

Beleuchtungsstärke sollte vermieden werden, dass durch die Eintrittsaperturen des Mikroskops Strahlungsleistung verloren geht. Als erster Ansatz wurde der Versuch unternommen, mittels fokussierender Optiken, d.h. zwei Parabolspiegeln an der Stelle zwischen dem Periskop **P** und Strahlteiler **ST** aus Abbildung 2.4.1, den Spot zu verkleinern, um so einen auf einen geringeren Durchmesser des kollimierten Strahls in das Mikroskopsystem einzuleiten. Technisch ist diese Vorgehensweise am IR-Strahlrohr der MLS verhältnismäßig einfach umzusetzen, da der Infrarotstrahl einen Anteil der Strahlung im sichtbaren Bereich des Spektrums (ca. 380 bis 780 nm Wellenlänge) aufweist. Dieser Strahl hat unmittelbar nach dem Austritt aus dem Strahlrohr – also dort wo die IR-Strahlung an die Atmosphäre gelangt – ein orangefarbenes rechteckiges Profil von ca. 25 mm in horizontaler Richtung und 10 mm in vertikaler Richtung bezüglich des Speicherrings [49]. Die Verwendung dieser zwei Parabolspiegel hat sich ebenso wenig als erfolgreich erwiesen, wie eine kommerzielle Lösung, die auf der Kombination aus jeweils einem konkaven und konvexen Spiegel beruht. Hierzu wurden „reflective beam expander“ (BE04R/M und BE06R/M, Thorlabs, USA) in den Strahlengang gebracht und zur Bündelung des IR-Strahls verwendet. In beiden beschriebenen Fällen wurde Wert darauf gelegt, den SR-Strahl parallel zu halten und erst an der Stelle des Parabolspiegels **PS** aus Abbildung 2.4.1 einen fokussierten Spot zu erzeugen. Als Grund für die ausbleibende Verbesserung der Signalstärke wird die richtungsabhängige Divergenz des durch zwei separate Zylinderspiegel kollimierten SR-Strahls angenommen.

Erfolgreicher hat sich eine Verkleinerung der Quellpunktsgrößen $\sigma_{x,y}$ und der Divergenzen $\sigma'_{x,y}$ herausgestellt, die mit einer neuen Nutzeroptik gelang, welche speziell zur Verwendung des SNOM für nano-FTIR-Spektroskopie entwickelt wurde. Dieser Betriebsmodus ist charakterisiert durch eine besonders geringe Emittanz (engl. low emittance, siehe Kapitel 2.3), sie wird deswegen auch als low-emittance-Optik bezeichnet und ist neben low-alpha- und Standardnutzeroptik in Tabelle 3.1.1 aufgeführt [49]. Die Verkleinerung von $\sigma_{x,y}$ und $\sigma'_{x,y}$ verkleinert entsprechend auch die Photonen-Quellgröße $\Sigma_{x,y}$ sowie die Photonen-Quelldivergenz $\Sigma'_{x,y}$, wodurch sich unter Annahme einer abbildenden Optik auch die Beleuchtungsstärke des IR-Spots auf der AFM-Spitze des Nahfeldmikroskops erhöht. Dies wird weiter unten mittels Ray-tracing-Rechnungen – siehe Abbildung 3.1.2 – bestätigt.

Standardnutzerbetrieb	Low alpha	Low emittance
optimiert für lange Lebensdauer	optimiert für kurze Bunche	optimiert für kleine Quellpunktgröße/hohe Brillanz
horizontale Quellpunktgröße $\sigma_x = 380 \mu\text{m}$, Divergenz $\sigma_x' = 410 \mu\text{rad}$	$\sigma_x = 400 \mu\text{m}$ $\sigma_x' = 550 \mu\text{rad}$	$\sigma_x = 190 \mu\text{m}$ $\sigma_x' = 205 \mu\text{rad}$
vertikale Quellpunktgröße $\sigma_y = 260 \mu\text{m}$, Divergenz $\sigma_y' = 7 \mu\text{rad}$	$\sigma_y = 850 \mu\text{m}$ $\sigma_y' = 230 \mu\text{rad}$	σ_y variiert mit dem Ringstrom, $350 \mu\text{m}$ (bei 180 mA) – $160 \mu\text{m}$ (bei 80 mA)
auf FPA abgebildete Größe $220 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$	$200 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$	$120 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$
Bunchlänge 20 ps	Bunchlänge $2 \text{ ps} - 10 \text{ ps}$, abhängig vom Ringstrom	Bunchlänge 30 ps
Lebensdauer 6 h bei einem Ringstrom von 150 mA	Lebensdauer $> 16 \text{ h}$ bei 150 mA Ringstrom	Lebensdauer 2 h bei 180 mA , 4 h bei 90 mA

Tabelle 3.1.1: Zusammenfassung der verschiedenen Speicherringmodi. Als Quellpunktgröße (auch „Fokalfunkt“) wird hier die Größe eines Elektronenbunches am Quellpunkt des Strahlrohres bezeichnet. Zur Größe des Spots, die auf dem FPA (focal plane array, siehe Haupttext) abgebildet ist, vgl. die in Abbildung 3.1.1 eingezeichneten 50%-Intensitätslinien. Die Länge eines Bunches wird in der Speicherringphysik traditionell nicht als räumliche Größe angegeben, sondern in eine Zeit – hier Pikosekunden – umgerechnet. Als Lebensdauer wird die Zeit bezeichnet, nach der der Ringstrom auf $0.368 (= 1/e)$ abgesunken ist.

Abbildung 3.1.1 stellt die Intensitätsverteilungen der drei Nutzeroptiken nebeneinander und verdeutlicht graphisch die Bunchgrößen in horizontaler und vertikaler Richtung. Detektiert wurden diese Intensitätsverteilungen mit einer Vorrichtung zur zweidimensionalen Leistungsmessung (engl. focal plane array, FPA) mit 128×128 Bildpunkten, welche mit einem (Fernfeld-)Spektrometer Hyperion 3000 plus Vertex 80v (Bruker, Deutschland) gekoppelt wurden. Neben dem Nahfeldmikroskop ist dieses FTIR-Spektromikroskop ein zweites Endgerät am Infrarotstrahlrohr der MLS. Mit der Verringerung der Fläche der Bunche (gegenüber der Standardnutzer-Optik), wie sie aus Abbildung 3.1.1 zu entnehmen ist, geht eine Vergrößerung der Bunchlänge einher, die in der low-emittance-Optik mit 30 ps um 50% höher ist.

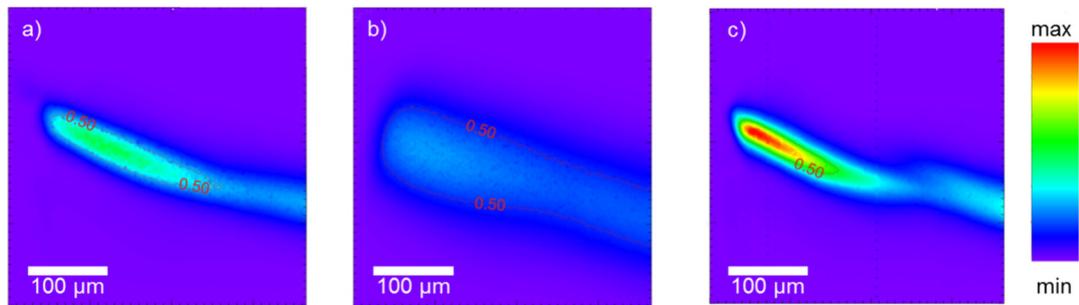


Abbildung 3.1.1: Vergleich von Spotgröße und Intensitätsverteilung des Synchrotronstrahls bei verschiedenen Betriebsmodi der MLS, aufgenommen mit einem 128×128 px FPA. Durch Reduktion der Bunchgröße kann der Fokalfokus deutlich verkleinert werden. Dieser beträgt für die Standardnutzertoptik **(a)** $380 \mu\text{m}$ (horizontal, σ_x) bzw. $260 \mu\text{m}$ (vertikal, σ_y), **(b)** in der low-alpha-Optik $400 \mu\text{m}$ (σ_x) bzw. $850 \mu\text{m}$ (σ_y) und **(c)** in der low-emittance-Optik $190 \mu\text{m}$ (σ_x) bzw. $180 \mu\text{m}$ (σ_y). Die dargestellten Intensitäten sind jeweils auf den Ringstrom normiert, sodass die Betriebsmodi direkt verglichen werden können. Der Schweif am unteren rechten Ende der Intensitätsverteilung – besonders stark zu sehen in (c) – resultiert aus Duplikaten des Fokalfokus, die aus der Einkopplung vom Strahlrohr ins Vertex-Spektrometer entstehen. Zusätzlich eingezeichnet sind die 50%-Intensitätslinien als optisches Hilfsmittel.

Um die Auswirkung der Intensitätsverteilung am Quellpunkt auf die Intensitätsverteilung an der AFM-Spitze des SNOM abschätzen zu können, wurden Rechnungen zur Strahlverfolgung (engl. ray tracing) für die drei beschriebenen Nutzertoptiken durchgeführt. Bei bekannten optischen Eigenschaften und Anordnung der Spiegel vom Strahlrohr bis zum Punkt des Parabolspiegels im SNOM (**PS** in Abbildung 2.4.1) kann die Intensitätsverteilung in einer gedachten Ebene an der Stelle der Spitze errechnet werden. Hierzu wurde die Raytracingsoftware „RAY“ verwendet [50, 51]. Die graphische Darstellung der Ergebnisse dieser Rechnungen ist in Abbildung 3.1.2 gezeigt.

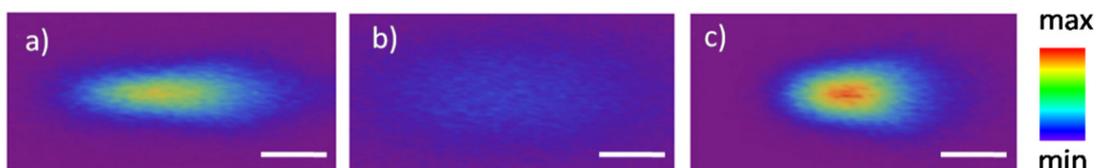


Abbildung 3.1.2: Vergleich von Spotgröße und Intensitätsverteilung des berechneten fokussierten Infrarotstrahls in der Ebene der AFM-Spitze für Standardnutzertoptik **(a)**, low-alpha-Optik **(b)** und low-emittance-Optik **(c)**. Das Ray tracing wurde mit der Software RAY [51] durchgeführt, die Länge der Maßstabsbalken beträgt jeweils $100 \mu\text{m}$.

Dabei zeigt sich, dass die Eigenschaften vom Ort des Quellpunkts auch auf dem weiter in Richtung Nutzer gelegenen Ort abgebildet werden. Mit der Standardnutzertoptik als Referenz verwendend lässt sich der Spot der low-alpha-Optik als vergrößert beschreiben sowie als weniger fokussiert und ebenso weniger intensiv. Im Gegensatz dazu ist der berechnete Spot der low-emittance-Optik sowohl stärker fokussiert als auch intensiver. Die in Abbildung 3.1.1 (c) zu erkennende Asymmetrie des fokussierten IR-Spots wird auch in der Darstellung des errechneten Spots sichtbar, nicht so jedoch der nachgelagerte Schweif aus Abbildung 3.1.1 (c). Die Ursache für dessen Auftreten sind Duplikate des Fokuspunktes als Resultat von Mehrfachreflexionen, die beim Einkoppeln von externer Strahlung in das (Fernfeld)-Mikroskopsystem entstehen [49]. Es handelt sich dabei also um ein Phänomen, das nur bei den Vergleichsmessungen auftritt, die der Strahlcharakterisierung dienen.

Zur Beurteilung einer Verbesserung der Signalintensität wird das Spektrum von 6H-SiC verwendet und dabei besonders die Phononen-Polaritonen-Resonanz bei 927 cm^{-1} [52]. Das „H“ in der Bezeichnung 6H steht dabei für den hexagonalen Typ des Kristalls und die „6“ für eine Periodizität, die sich nach sechs Schichten wiederholt [53]. Unter den drei genannten Benutzermodi wurden bei ansonsten identischen experimentellen Bedingungen (Spitzentyp PPP-NCSTAu von Nanosensors, Schweiz, gleiche Tapping-Amplitude und Integrationszeit, dieselbe spektrale Auflösung, identische SiC-Probe) nano-FTIR Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 3.1.3 gezeigt werden.

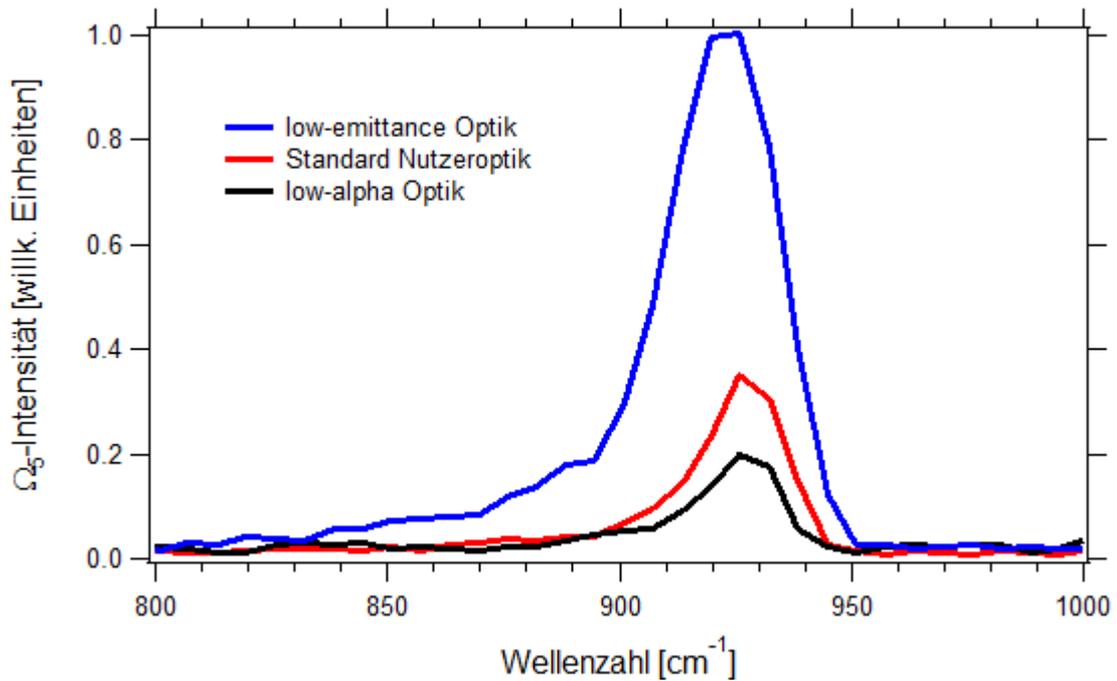


Abbildung 3.1.3: nano-FTIR Spektren von 6H-SiC bei den Betriebsmodi Standardnutzer (rot), low-emittance (blau) und low-alpha (schwarz). Gezeigt ist die Nahfeldamplitude, demoduliert mit der fünften Harmonischen der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Die Integrationszeit betrug 26 ms pro Pixel bei einer Unterteilung des Verfahrwegs in 2048 Pixel und einer Länge von 800 μm . Für die Spektren ergibt sich somit eine Auflösung von 6.25 cm^{-1} . Es wurde jeweils über vier Spektren gemittelt und auf einen Ringstrom von 90 mA normiert.

Relativ zum Standardnutzerbetrieb wird dabei im low-emittance-Betrieb des Speicherrings eine Steigerung der Signalintensität um knapp 200% erreicht – bezogen auf das Nahfeldsignal, das bei 926 cm^{-1} detektiert wird. Im low-alpha-Betrieb wurde ebenfalls ein Spektrum von SiC aufgenommen, die Intensität des Nahfeldsignals darin beträgt 57% der Intensität, die im Normalbetrieb erreicht wird. Das Nahfeldsignal wurde mit der fünften Harmonischen der Resonanzfrequenz des Cantilevers demoduliert, höhere Harmonische bedeuten ein geringeres Sondierungsvolumen der Probe und somit weniger (Fernfeld)hintergrund [23]. Bereits oberhalb der dritten Harmonischen kann im Infrarotbereich von artefaktfreier Messung ausgegangen werden, da die Intensität des (Fernfeld)hintergrundes unterhalb derer des Rauschbereichs sinkt [54].

Daneben hat der low-emittance-Betrieb allerdings auch Nachteile [49], die im Folgenden diskutiert werden. Zum einen wird durch die Reduzierung der Elektronenbunche in x- und y-Richtung die Lebensdauer deutlich reduziert, d.h. auf ca. zwei Stunden. Praktisch bedeutet dies für Nutzer des Speicherrings MLS an allen Strahlrohren eine Unterbrechung von Messungen während der nun häufiger notwendigen Injektionen, die im Normalbetrieb nur alle sechs Stunden durchgeführt werden. Mit einer Injektion ebenfalls verbunden ist das Schließen der Beamshutter aus

Strahlenschutzgründen. Für das Infrarotstrahlrohr ist letzteres nicht notwendig, da es sich oberhalb der Beton-Strahlenschutzabdeckung des Speicherrings befindet. Der Experimentierbereich am SNOM ist somit außerhalb des Elektronenorbits und die Nutzer wären bei einem eventuell während der Injektion auftretenden Strahlverlust keiner erhöhten Strahlungsleistung dadurch ausgesetzt, dass der Beamshutter für das IR-Strahlrohr geöffnet bliebe. Mit der verkürzten Lebensdauer geht zum anderen die Notwendigkeit einher, gemessene Spektren auf den Ringstrom zum Zeitpunkt dieser Messung zu normieren, bzw. ist bei sich stärker änderndem Ringstrom eine solche Normierung häufiger notwendig als im Standardnutzerbetrieb. Diesen Effekt auszuschalten verfolgt der Ansatz, beim low-emittance-Betrieb die vertikale Größe der Elektronenpakete mit abfallendem Ringstrom zu reduzieren. In Abbildung 3.1.4 wird dieser „kontrollierte low-emittance-Betrieb“ mit dem bisher beschriebenen low-emittance-Betrieb verglichen. Die restlichen Parameter des kontrollierten low-emittance-Betriebs unterscheiden sich nicht vom bisher erwähnten low-emittance Betrieb, dessen Eigenschaften in Tabelle 3.1.1 aufgeführt sind [49].

Anhand der Intensität der Phononenbande bei einer Wellenzahl von 926 cm^{-1} in Spektren von SiC wird in Abbildung 3.1.4 gezeigt, dass in der kontrollierten

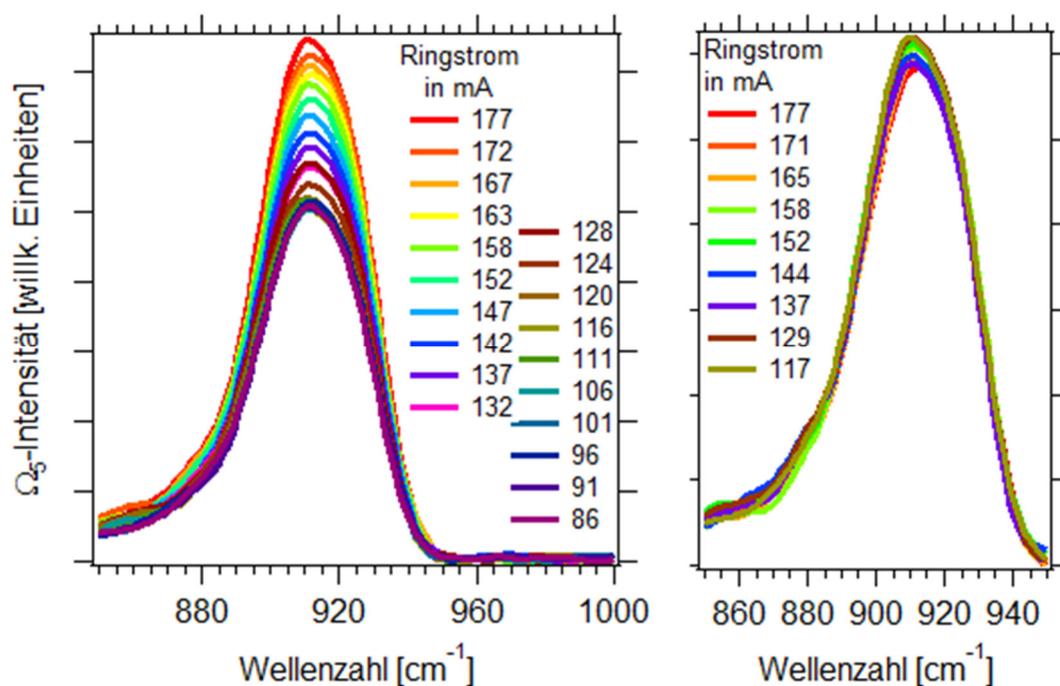


Abbildung 3.1.4: Vergleich von low-emittance-Optik (links) und kontrollierter low-emittance-Optik (rechts). Dargestellt sind nano-FTIR-Spektren von 6H-SiC bei unterschiedlichen Ringströmen. Während in der low-emittance-Optik der Ringstrom einen deutlichen Einfluss auf die Nahfeldintensität (fünfte Harmonische) hat, tritt in der kontrollierten low-emittance-Optik nur eine Variation des Ω_5 -Signals der Spektren um 6% auf. Diese Variation ist jedoch nicht linear vom Ringstrom abhängig.

low-emittance-Optik die Signalintensität praktisch unabhängig vom Ringstrom ist. Über einen Bereich von 60 mA, der etwa dem relevanten Messbereich entspricht, tritt nur noch eine Variation von 6% auf. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.1.5 die Intensität

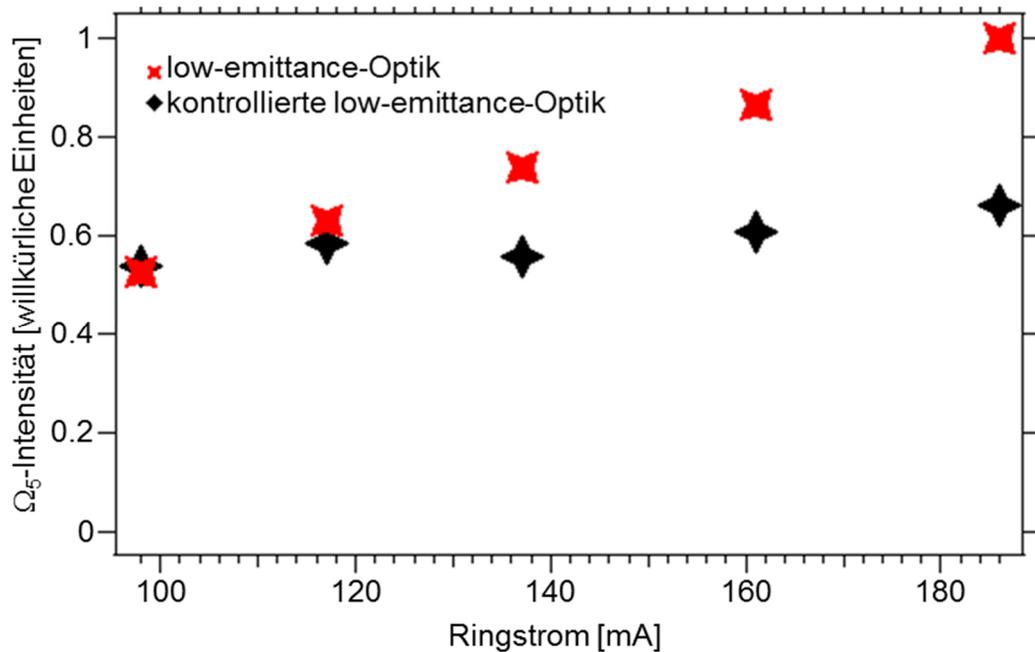


Abbildung 3.1.5: Vergleich der Intensitäten der Phononenbande von SiC bei 926 cm^{-1} als Funktion des Ringstroms bei low-emittance-Optik (rot) und kontrollierter low-emittance-Optik (schwarz).

dieses Peaks als Funktion des Ringstroms dargestellt. Die immer noch auftretenden Schwankungen können mit einem nichtlinearen Ansprechvermögen des Detektors erklärt werden, welches in Kapitel 3.2 diskutiert wird [49].

3.2 Filter und Polarisator

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie auch bei geringer Signalintensität, wie sie typisch für Nahfeldmikroskopie ist, die Empfindlichkeit des MCT-Detektors auf einem Niveau gehalten werden kann, das hoch genug ist, um ein hohes Signal-/Rausch-Verhältnis (engl. signal-to-noise ratio, SNR) zu erzielen. Eine geringe Signalintensität liegt aufgrund des asymmetrischen Michelson-Interferometers vor [49]. Hierbei wird der Referenzpfad durch einen Spiegel realisiert, einfallende Infrarotstrahlung wird also so gut wie vollständig zum Detektor reflektiert. Der Signalpfad hingegen besteht aus der Kombination von AFM-Spitze und Probe, wodurch nur ein um den Faktor von ca. 10^{-4} geringerer Anteil reflektiert wird. Das erhaltene Interferogramm besteht somit hauptsächlich aus dem Fernfeldanteil des Referenzpfades, also unerwünschtem Hintergrundsignal, und nur zu einem geringen Anteil aus dem demodulierten Nahfeldsignal. Für den Detektor ist aufgrund dessen zu vermuten, dass er im nichtlinearen Bereich betrieben wird, was im Folgenden untersucht wird. Hierzu wird die Anzahl der Elektronen in einem Bunch – und somit der Ringstrom – sukzessive reduziert, wodurch das Ansprechverhalten des MCT-Detektors beobachtet werden kann, ohne dass der Strahlengang der Synchrotronstrahlung geändert wird. Dies ist anders als bei einer Reduzierung der Intensität der Infrarotstrahlung durch optische Elemente wie Blenden oder Neutraldichtefilter, welche den Pfad vom Quellpunkt zum SNOM verändern. Abbildung 3.2.1 zeigt das Detektorsignal in Abhängigkeit vom Ringstrom. Es sind zwei Einsätze für die Bereiche zwischen null und drei mA sowie zwischen 50 und 150 mA vorhanden. Bei Ringströmen im letztgenannten Bereich werden typischerweise nano-FTIR-Spektren mit dem SNOM aufgenommen. Es zeigt sich jedoch, dass der Detektor hier eine nichtlineare Ansprechempfindlichkeit aufweist. Linear ist sie nur bei Ringströmen unterhalb von einem mA. Das Nahfeldsignal entsteht durch die Wechselwirkung des einfallendem Lichts mit der AFM-Spitze, welches parallel zu dieser Spitze polarisiert sein muss [11], im vorliegenden Fall also vertikal polarisiert. Die im Speicherring entstehende Synchrotronstrahlung liegt zunächst horizontal polarisiert vor, im weiteren Verlauf des Strahlengangs wird die Polarisation durch Spiegel in einer Periskopanordnung (**P** in Abbildung 2.4.1) um 90° gedreht, um sie der Orientierung der Spitze anzupassen [55]. Zwar dominiert die horizontale Polarisation aus dem Infrarot-Strahlrohr [56], jedoch ist auch ein vertikaler Anteil der Polarisation vorhanden und eine komplette Auslöschung des Strahls wird nicht erreicht [57]. Die Intensitätsverteilung, wie sie sich prinzipiell an Infrarotstrahlrohren von Synchrotronstrahlungsquellen ergibt, ist in Abbildung 3.2.2 dargestellt.

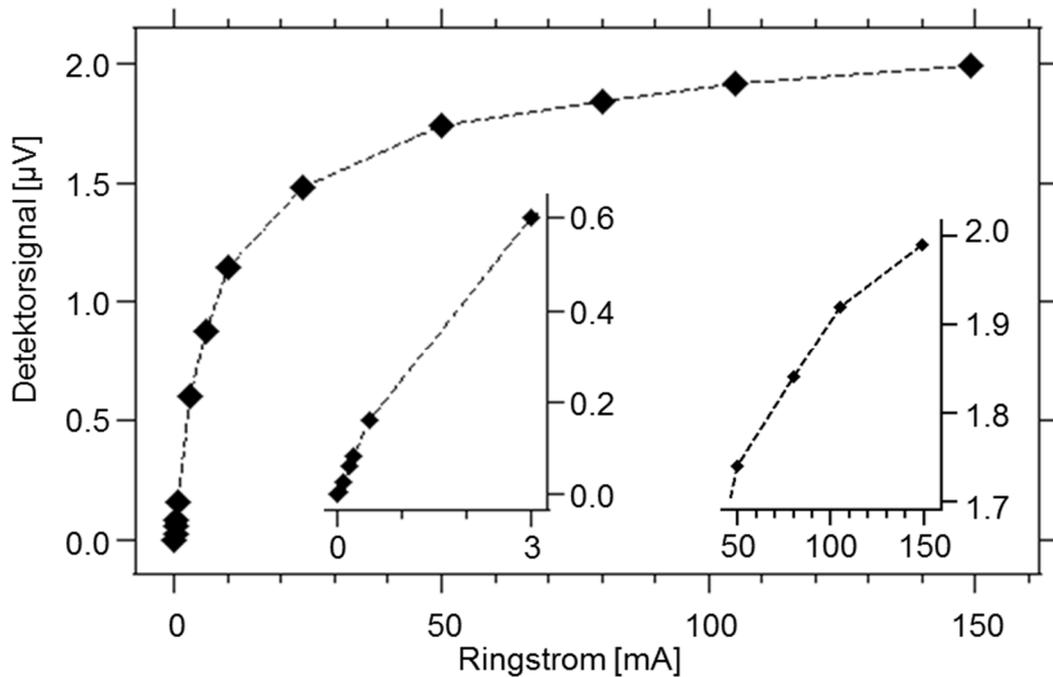


Abbildung 3.2.1: Abhängigkeit des Amplitudensignals des MCT-Detektors vom Ringstrom des Speicherrings [49]. Für die Messung dieser Abhängigkeit wurde die Anzahl der Elektronen sukzessive reduziert, um den optischen Pfad der Synchrotronstrahlung und somit die Einkopplung in das Nahfeldmikroskop unverändert zu lassen. Die beiden Einsätze zeigen, dass nur bei Strömen unterhalb von 1 mA ein lineares Ansprechverhalten des MCT-Detektors vorliegt. Hingegen liegt im Bereich oberhalb von 50 mA, in welchem typischerweise Spektroskopiemessungen am SNOM durchgeführt werden, ein nichtlineares Verhalten des Detektors vor.

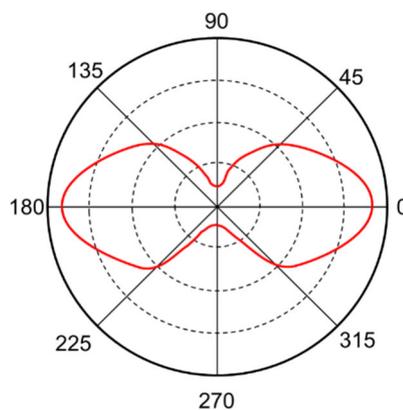


Abbildung 3.2.2: Darstellung der Infrarotintensität als Funktion des Polarisationswinkels in Grad (nach [57]). IR-Strahlung aus dem SMIS-Strahlrohr bei SOLEIL mit Ablenkmagnet.

Daraus jedoch, dass weiterhin ein Anteil von IR-Strahlung mit nicht optimal orientierter Polarisation vorhanden ist, folgt, dass Strahlung, die nicht von der AFM-Spitze gestreut wird, über den Referenzpfad zum Detektor gelangt. Auf die aktive

Fläche des Detektors gelangt somit IR-Strahlung, die keine gewünschte Information enthält, jedoch trotzdem zur Sättigung des MCT-Detektors beiträgt und dessen Empfindlichkeit reduziert. Um diesen Effekt auszugleichen, wird ein Gitterpolarisator (InfraSpecs, Deutschland, durchschnittliche Transmission 80%) in den Strahlengang gebracht. In Abbildung 3.2.3 wird am Beispiel der Bande bei 921 cm^{-1} des Spektrums von SiC der Einfluss des Polarisators betrachtet.

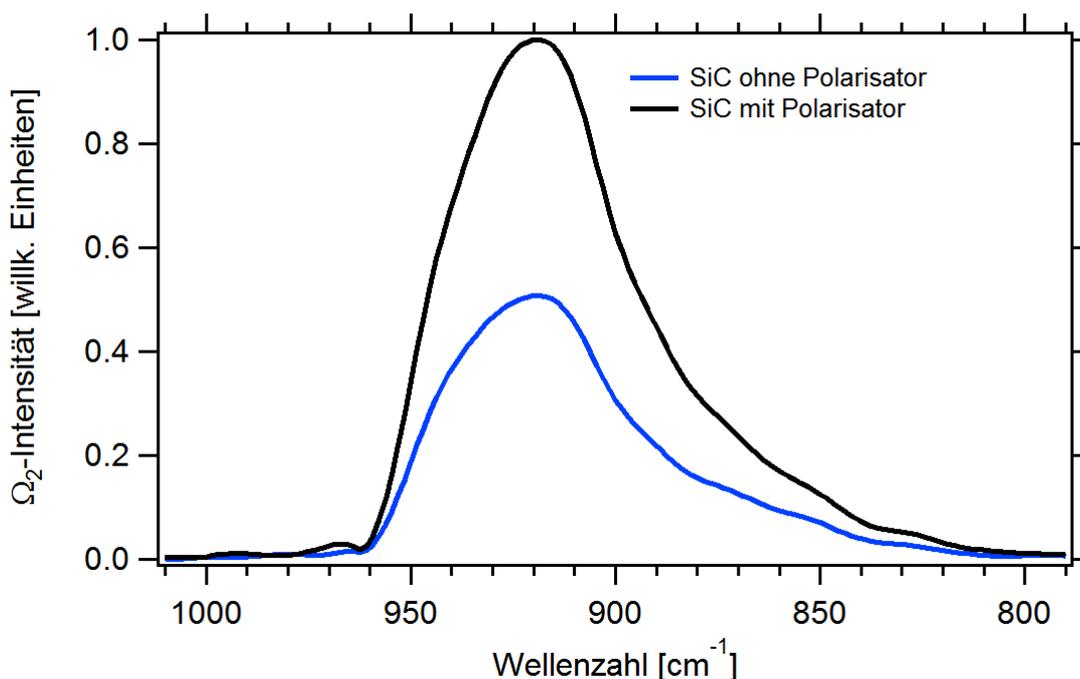


Abbildung 3.2.3: Nano-FTIR-Spektren von SiC mit und ohne Gitterpolarisator [49], in schwarz bzw. blau dargestellt. In den Spektren zu sehen die Bande bei 921 cm^{-1} des Spektrums von SiC. Die Spektren sind auf den Ringstrom und anschließend auf die maximale Intensität der Messung mit Polarisator normiert.

Obwohl bei Verwendung des Polarisators weniger Licht zum MCT-Detektor gelangt, ist die Intensität um knapp 100% größer als bei der Messung ohne Polarisator (blaue Kurve in Abbildung 3.2.3). Dies ist dadurch zu erklären, dass ohne Polarisator eine stärkere Sättigung des Detektors vorliegt. Die Optimierung der Orientierung des Polarisators erfolgt nicht-interferometrisch, sondern bei blockiertem Referenzpfad, vgl. Kapitel 2.4. Dass die Wellenzahl der Phononen-Polaritonen-Resonanz im hier gezeigten Spektrum mit 921 cm^{-1} nicht exakt der in Abbildung 3.1.3 (dort 926 cm^{-1}) entspricht, kann auf mehrere Einflüsse zurück geführt werden, wie unterschiedliche Eingangsleistung, Justierung des Strahlengangs, Detektorempfindlichkeit oder die Geometrie der AFM-Spitze, die alle Einfluss auf die Wellenlänge haben können [6]. Auch die Tapping-Amplitude hat einen Einfluss auf die Wellenzahl, sodass sich Abweichungen zwischen dem experimentell beobachteten Wert für die

Phononenresonanz von SiC und dem vorhergesagten Wert ergeben [58]. Weiter geht aus Abbildung 3.2.3 hervor, dass durch den Einsatz eines Polarisators, welcher Synchrotronstrahlung von unerwünschter Polarisation herausfiltert, das mit dem MCT-Detektor gemessene Spektrum eine doppelt so große Intensität aufweist wie das ohne Polarisator gemessene.

Ein weiterer Weg, das Detektorsignal zu verstärken, obwohl dieser im nichtlinearen Bereich betrieben wird, besteht darin, den spektralen Bereich einzugrenzen. Dies kann nur erfolgen, wenn vor Aufnahme eines Spektrums bekannt ist, welcher Bereich des Spektrums relevant für die Probe ist. Viele phononische und plasmonische Eigenschaften anorganischer Proben weisen Schwingungen im Bereich um bzw. unter 1000 Wellenzahlen auf [59], die Molekülschwingungen organischer Verbindungen liegen meist im Bereich zwischen 4000 und 670 cm^{-1} [60]. Im Folgenden beschrieben ist spektrales Filtern im mittleren Infrarotbereich mit Kantenfiltern für die Wellenlängen 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 und 5.5 μm . Dies entspricht Wellenzahlen von 3333 bis 1818 cm^{-1} . Für organische Proben bedeutet dies bei Verwendung des Kantenfilters für 1818 cm^{-1} (5.5 μm), dass zwar typische Streckerschwingungen von N-H und C-H nicht mehr detektiert werden können, jedoch bleiben die für biologische Proben relevanten Amid I, Amid II und Amid III Banden zugänglich. Die Zuordnung zu Molekülschwingungen ist dabei wie folgt: Amid I $\nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1630 \text{ cm}^{-1}$; Amid II $\delta_{\text{C-H}}$ und $\delta_{\text{C-N-H}} = 1550 \text{ cm}^{-1}$; Amid III $\nu_{\text{C-N}}$ und $\nu_{\text{C-C}}$ und $\delta_{\text{N-H}} = 1310 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ [60]. Für Siliziumcarbid ist in Abbildung 3.2.4 der Einfluss von zwei Filtern, die vor dem Strahlteiler (ST in Abbildung 2.4.1) platziert wurden, auf das detektierte Interferogramm dargestellt.

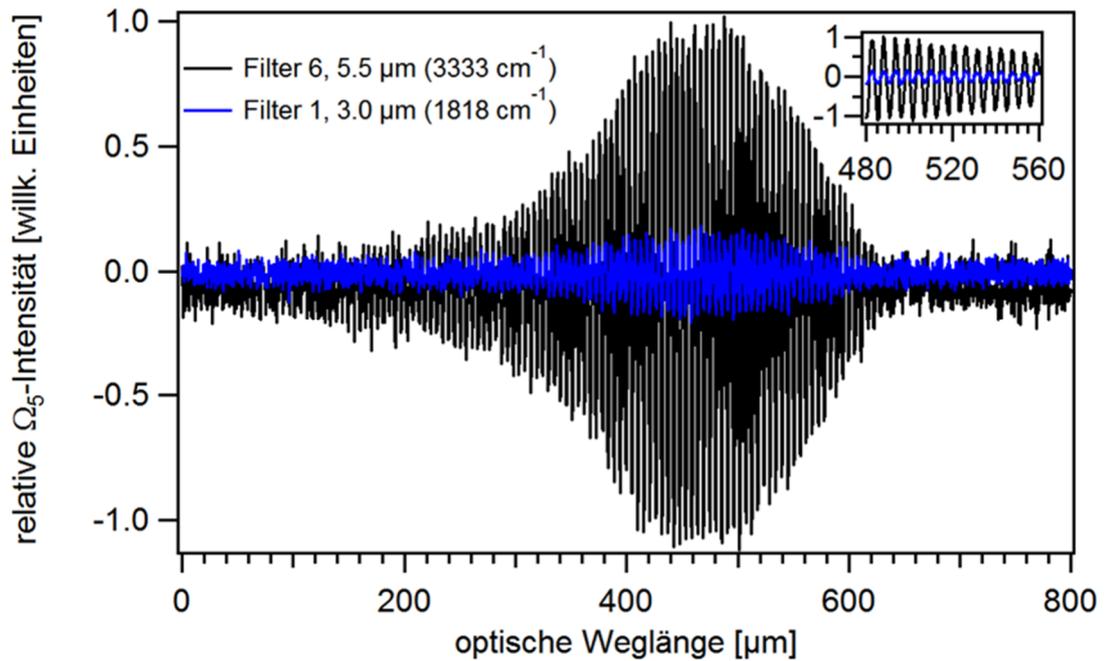


Abbildung 3.2.4: Interferogramme von 6H-SiC, aufgenommen mit breitbandiger IR-Strahlung unter Verwendung von Kantenfiltern mit 5.5 μm (schwarz) bzw. 3.0 μm (blau). Die Signale sind demoduliert mit der fünften Harmonischen der Schwingungsfrequenz des Cantilevers. Die Verstärkung der Signalintensität beim 3.0- μm -Filter zeigt den Einfluss der reduzierten spektralen Bandbreite auf die Spektren (Abbildung 3.2.5).

Die aus diesen Interferogrammen durch Fourier-Transformation erhaltenen Infrarot-Spektren sind in Abbildung 3.2.5 dargestellt.

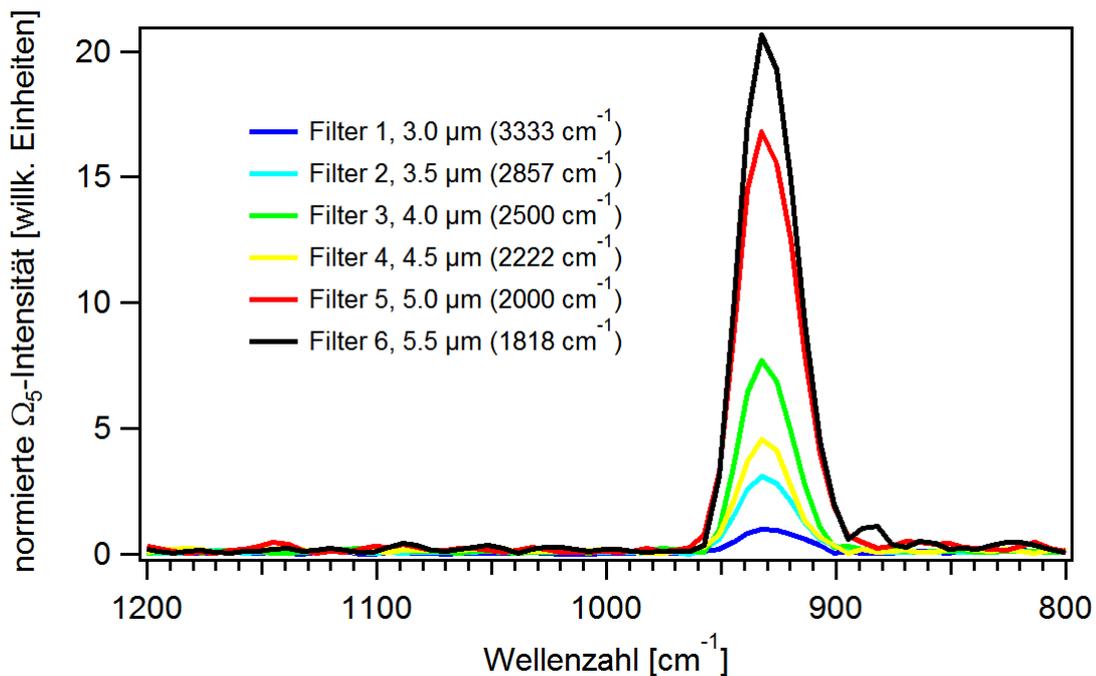


Abbildung 3.2.5: nano-FTIR Spektren von 6H-SiC, korrespondierend zu den Interferogrammen aus Abbildung 3.2.4. Die Ω_5 -Intensität des breitbandigsten aufgenommenen Spektrums (gemessen mit dem Kantenfilter bei $3.0\ \mu\text{m}$) ist auf eins normiert, sodass die relative Erhöhung der Signalintensität darauf bezogen werden kann.

Es zeigt sich, dass bei Verwendung des Kantenfilters von $1818\ \text{cm}^{-1}$ eine Verstärkung des detektierten Signals um einen Faktor von mehr als 20 gegenüber der breitbandigen Detektion (Kantenfilter von $3333\ \text{cm}^{-1}$) erreicht werden kann. Für Fernfeld-FTIR-Spektroskopie wurde durch Verwendung von optischen Bandpassfiltern eine bis zu zehnfache Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses beschrieben [61]. Oberhalb der genannten Wellenzahlen ist die eingestrahlte Infrarotintensität praktisch gleich null. Mit dem Vorwissen um die spektrale Lage der Phononenbande von SiC ist jedoch diese Reduktion der Bandbreite gerechtfertigt, ebenso für viele andere anorganische Materialien. Für organische Proben bleibt selbst bei Einsatz des Kantenfilters von $5.5\ \mu\text{m}$ (schwarze Kurven in Abbildung 3.2.4 und 3.2.5) der sog. fingerprint-Bereich, in welchem Schwingungen eines gesamten Moleküls zu charakteristischen Banden führen, unterhalb von $1500\ \text{cm}^{-1}$ zugänglich. Dies ist auch der Fall für viele relevante Absorptionsbanden von funktionellen Gruppen.

4 Compressed Sensing

4.1 Motivation

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Methoden zur Steigerung der Empfindlichkeit von Nahfeldmikroskopie und nano-FTIR-Spektroskopie beruhen entweder auf der Optimierung der Lichtquelle oder auf einer Modifikation des Probensystems. In diesem Kapitel soll eine Anwendung beschrieben werden, bei der hyperspektrales Imaging (HSI) experimentell zugänglich gemacht wird. Als hyperspektrales Imaging wird in der vorliegenden Arbeit die Aufnahme einer großen Anzahl von Spektren auf einer Fläche bezeichnet, die per Rasterabtastung aufgespannt wird. Es handelt sich somit um die Kombination von AFM-Aufnahmen, bei der auf jedem Bildpunkt spektrale Information gesammelt wird. Bei der hier verwendeten Methode der Spektroskopie mit breitbandiger Infrarotstrahlung aus einer Quelle für Synchrotronstrahlung muss für die Aufnahme spektraler Information ein Referenzspiegel verfahren werden, vgl. Kapitel 2.4.3. Bei einer typischen HSI-Aufnahme wird dieser Verfahrensweg zusätzlich zu den beiden Dimensionen des AFM-Scans nötig, sodass es zu einer Vergrößerung der Datenmenge um eine Dimension kommt. Hierdurch wird folglich auch die Aufnahmezeit entsprechend vergrößert, sie liegt im Bereich von einigen Stunden, was in der Praxis zu einigen Schwierigkeiten führen kann: Durch Probendrift ist eine spätere Zuordnung der Spektren zu den räumlichen Informationen u.U. erschwert bis unmöglich, wenn keine sichere Zuordnung zu topographischer Information möglich ist. Im Fall der Aufnahme an einem Elektronenspeicherring wie der verwendeten MLS mit Injektionen in regelmäßigen Zeitabständen, also einem sogenannten decay-Modus, variiert die Lichtintensität über die Aufnahmezeit, welche somit u.U. länger ist als die Zeit zwischen einzelnen Injektionen. HSI liefert jedoch auch Vorteile gegenüber anderen Aufnahmetechniken wie Punkt-Spektroskopie oder Nahfeldmikroskopie bei einer festen Wellenlänge: Es ist kein Vorwissen über die Probe oder die zu erwartenden Schwingungsbanden des Materials notwendig. Bei Verwendung von breitbandiger Synchrotronstrahlung müssen keine Spektralbereiche aneinandergelegt werden, wie es zum Beispiel häufig bei der Verwendung von durchstimmbaren Laserquellen der Fall ist. Außerdem muss die Wellenzahlskala nicht vorab kalibriert werden und jegliche Schwankungen dieser Skala spielen keine bedeutende Rolle. Die Experimente können jederzeit nach der Messung auch nach anderen, später gegebenenfalls bedeutenden, Gesichtspunkten ausgewertet werden.

Trotz der Herausforderungen ist also HSI mit einer breitbandigen Lichtquelle erstrebenswert, allerdings muss für ein zufriedenstellendes Signal/Rausch-Verhältnis eine Methode gefunden werden, die Aufnahmezeit deutlich zu verkürzen. In den

folgenden Unterkapiteln wird mit Compressed Sensing solch eine Methode vorgestellt und anhand von Simulationen die Machbarkeit demonstriert und mit experimentell erhaltenen Daten verglichen. Als deutsche Bezeichnung könnte *komprimierte Erfassung* oder *komprimierte Datenerfassung* verwendet werden; da diese Begriffe jedoch in Fachkreisen nicht etabliert sind, wird hier die englische Bezeichnung verwendet. Das Prinzip wird im folgenden Abschnitt erklärt.

4.2 Methodische Grundlagen

Bei den für die betrachteten Messungen aufgenommenen Interferogrammen wurden 1024 Messpunkte bei einem Verfahrweg d des Referenzspiegels von $800 \mu\text{m}$ aufgenommen. Die Länge des Referenzpfades beträgt somit $2d$ und die einzelnen Messpunkte liegen äquidistant um $\Delta x = 1.56 \mu\text{m}$ auseinander. Mittels Fourier-Transformation lässt sich aus den Interferogrammen ein Spektrum $S(\Delta\tilde{\nu})$ errechnen nach [62]

$$S(k \cdot \Delta\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{N_x-1} I(n \cdot \Delta x) e^{2\pi i n \frac{k}{N_x}}, \quad \text{Gl. 4.2.1}$$

wobei $I(x)$ die Interferogramme, N_x die (hier 1024) Messpunkte seien, $x=n \cdot \Delta x$ die optische Pfaddifferenz, $\tilde{\nu}=k \cdot \Delta\tilde{\nu}$ die Wellenzahl und $\Delta\tilde{\nu}=1/(N_x \cdot \Delta x)$ die Auflösung der Wellenzahlkala. Die maximal noch auflösbare Wellenzahl liegt bedingt durch den Alias-Effekt bei $\tilde{\nu}_{max}=N_x \cdot \Delta\tilde{\nu}/2$, hier 3200 cm^{-1} , und es wurde ein optischer Tiefpassfilter dieser Wellenzahl entsprechend verwendet, vgl. Kapitel 4.3. Als $\tilde{\nu}_{min}$ ergibt sich die durch den verwendeten MCT-Detektor vorgegebene minimale Wellenzahl, die beim Modell J15D12-M204-S050U-60 von Teledyne Judson Technologies ca. 740 cm^{-1} beträgt, bzw. $13.5 \mu\text{m}$. Der somit zugängliche Spektralbereich deckt sowohl die Phononenbande von SiC als auch molekulare Schwingungen organischer Verbindungen ab, also den Fingerprint-Bereich bis zu C-H-Valenzschwingungen [63].

Um auf Messungen mit dem beschriebenen Aufbau Compressed Sensing anwenden zu können, ist es nötig, dass die zu analysierenden Daten dünngesetzt sind, engl. „sparse“. Sparse bedeutet bei einem IR-Spektrum, dass z.B. nur eine Schwingung auftritt, sodass sich auch aus einem Interferogramm mit reduzierter Punktzahl ein Spektrum errechnen lässt. Beim Compressed Sensing wird die zu verwendende Untermenge der Daten zufällig ausgewählt, woraus sich potentiell die Möglichkeit einer Reduktion der Aufnahmezeit für ein Interferogramm ergibt. Dass die Daten eines Signals $y(t)$ durch geeignete dünnbesetzte Basisfunktionen dargestellt werden können, ergibt sich daraus, dass folgende Fourierzerlegung möglich ist:

$$y(t) = \sum_{i=1}^K z_i \phi_{\pi(i)}(t). \quad \text{Gl. 4.2.2}$$

Dabei steht $\phi_{\pi(i)}(t), \dots, \phi_{\pi(K)}(t)$ für K Basisfunktionen mit den Koeffizienten z zur Gewichtung. Bei einer vorgegebenen Zahl an Messungen $y(t_1), y(t_2), \dots, y(t_m)$ ist nun die Herausforderung, die relevanten Basisfunktionen zu bestimmen. Anschaulich soll dieses Problem in Abbildung 4.2.1 für den Fall von zwei Basisfunktionen und drei Stützstellen verdeutlicht werden. Die in blau und rot aufgetragenen Kurven können beide durch die drei orangefarbenen mit „x“ markierten Stützstellen gelegt werden. Bei der

roten Kurve handelt es sich um eine einfache Cosinusfunktion mit nur einem von Null verschiedenen Koeffizienten z , während sich die blaue aus zwei trigonometrischen und einer Exponentialfunktion zusammensetzt, wodurch z größer ist. Beim Compressed Sensing Algorithmus wird entschieden, die Basisfunktion mit möglichst geringem z zu verwenden.

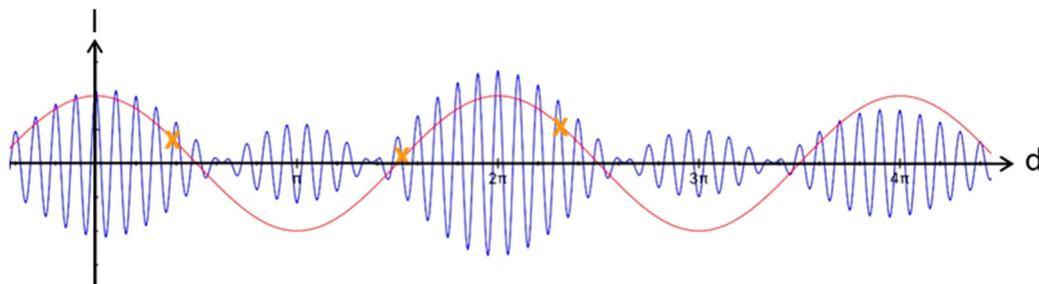


Abbildung 4.2.1: : Mögliche Basisfunktionen für drei Stützstellen. Schematische Darstellung von zwei Interferogrammen in rot und blau, die durch drei Stützstellen verlaufen.

Für die Zahl n der Basisfunktionen, mit $n \gg m$, ergeben sich die Basisfunktionen $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$, die in der $m \times n$ -Matrix A dargestellt werden können. Dann sei A definiert als $A_{ij} = \phi_j(t_i)$, y als der $m \times 1$ -Vektor $(y(t_1), y(t_1), \dots, y(t_m))^T$ und z als der $n \times 1$ -Vektor der Gewichtung. Für z muss dann die folgende Optimierung gelöst werden:

$$\min_z \|z\|_0 \text{ für } y = Az. \quad \text{Gl. 4.2.3}$$

Dabei gibt $\|z\|_0$ die Zahl der von Null verschiedenen Elemente des Vektors z an. Die Lösung von Gleichung 4.2.3 liefert die Zahl der relevanten Basisfunktionen und deren Gewichtung in Gleichung 4.2.2 an. Eine direkte Lösung ist meist nicht möglich [63], weswegen oft eine alternative Herangehensweise zur Lösung von Systemen mit Vektoren, deren Elemente von Null verschieden sind, gewählt werden. Dies wird als Übergang von der l_0 -Norm zur l_1 -Norm bezeichnet, d.h. eine Summennorm, die jedoch ebenfalls rechenaufwändig ist. Geeigneter erscheint ein als OMP bezeichneter Ansatz, (Orthogonal Matching Pursuit) [64]. Hierbei handelt es sich um einen Suchalgorithmus, der auch als „Greedy-Algorithmus“ bezeichnet wird, also „gierig“. Die Bezeichnung wurde gewählt, weil er schnell zu einer lokal günstig erscheinenden (Näherungs-)Lösung kommt, indem für die Optimierung die Folgezustände berücksichtigt werden.

Um zu einem hyperspektralen Datensatz zu gelangen, wird eine Serie von Interferogrammen aufgenommen, die wie bei einer gewöhnlichen AFM-Aufnahme den

räumlichen Positionen auf einer Probe zuordenbar ist. Für die daraus resultierenden Spektren besteht die Anforderung, dass sie dünnbesetzt sind. Um dies zu gewährleisten, wird eine SiC-Probe verwendet, bei der nur der Phononenpeak um 930 cm^{-1} auftritt [6]. Nach Anwendung des OMP-Algorithmus werden die von Null verschiedenen Koeffizienten z erhalten und es zeigt sich, dass nur eine kleine Zahl von diesen für die Spektren relevant sind [63]. Zur weiteren Verwendung wurden dann als Basisfunktionen nur diejenigen verwendet, deren Koeffizienten für mindestens 50% der Spektren von Null verschieden sind. Die rekonstruierten Spektren wurden dann erhalten, indem die Basisfunktionen durch Regularisierung ergänzt wurden. Um eine Überanpassung zu vermeiden, wurde ein Markow-Netzwerk verwendet [65], welches bei Koeffizienten benachbarter Bildpunkte ähnliche Werte bevorzugt. Der Grund dafür ist, dass bei einer HSI-Aufnahme wie der in diesem Kapitel verwendeten nicht zu erwarten ist, dass sich die Spektren von einer Zeile zur nächsten oder von Pixel zu Pixel ständig stark ändern. Allerdings müssen die einzelnen Pixel des HSI-Datensatzes rechtwinklig und äquidistant angeordnet sein, also wie bei einem Schachbrett, was hier der Fall ist. Als Regularisierungsfunktional wurde die Summe der für jeden Koeffizienten erhaltenen Funktionale verwendet [63] und der Regularisierungsparameter mittels des L-curve Prinzips bestimmt [66].

Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie der hyperspektrale Datensatz erhalten, aus diesem ein reduzierter Datensatz erstellt und das Prinzip des Compressed Sensing auf seine Anwendbarkeit für Nahfelddaten überprüft wurde.

4.3 Demonstration des Einsatzes von Compressed Sensing an einer SiC-Probe

Zur Erstellung des Datensatzes für Compressed Sensing wurde zunächst eine geeignete Probe hergestellt. Bei dieser handelt es sich um 6H-SiC, auf deren (0001) Fläche epitaktisch Graphen gewachsen wurde [63]. Die Phononenbande von SiC tritt bei einer Wellenzahl von 920 cm^{-1} auf, sie zeigt jedoch bei Verspannungen des Substrates Bandenverschiebungen [67]. Eine solche Verspannung wurde dadurch erzeugt, dass mittels eines Diamant-Stiftes eine Kerbe, also eine Vertiefung, in das Material gestoßen wurde, diese wird im Folgenden als „Indent“ bezeichnet. In Abbildung 4.3.1 sind AFM-Bilder dieses Indents zu sehen, in Abbildung 4.3.1 (a) ist die Topographie abgebildet, anhand derer der pyramidenförmige Indent als Vertiefung zu erkennen ist sowie von links oben nach rechts unten verlaufend eine der Terrassen des SiC; Abbildung 4.3.1 (b) zeigt die mechanische Phase, die empfindlich für Materialunterschiede ist. Es sind zwei dunklere Streifen von jeweils ca. 500 nm Breite zu erkennen, die auf die Anwesenheit von Bilagen-Graphen hindeuten [68]. Beim Vergleich mit den Topographiedaten ist zu erkennen, dass Graphen-Bilagen in der Nähe der SiC-Terrassenkanten gewachsen sind. In Abbildung 4.3.1 (c) ist eine 3D-Ansicht des Indents abgebildet, um dessen Pyramidenform zu verdeutlichen.

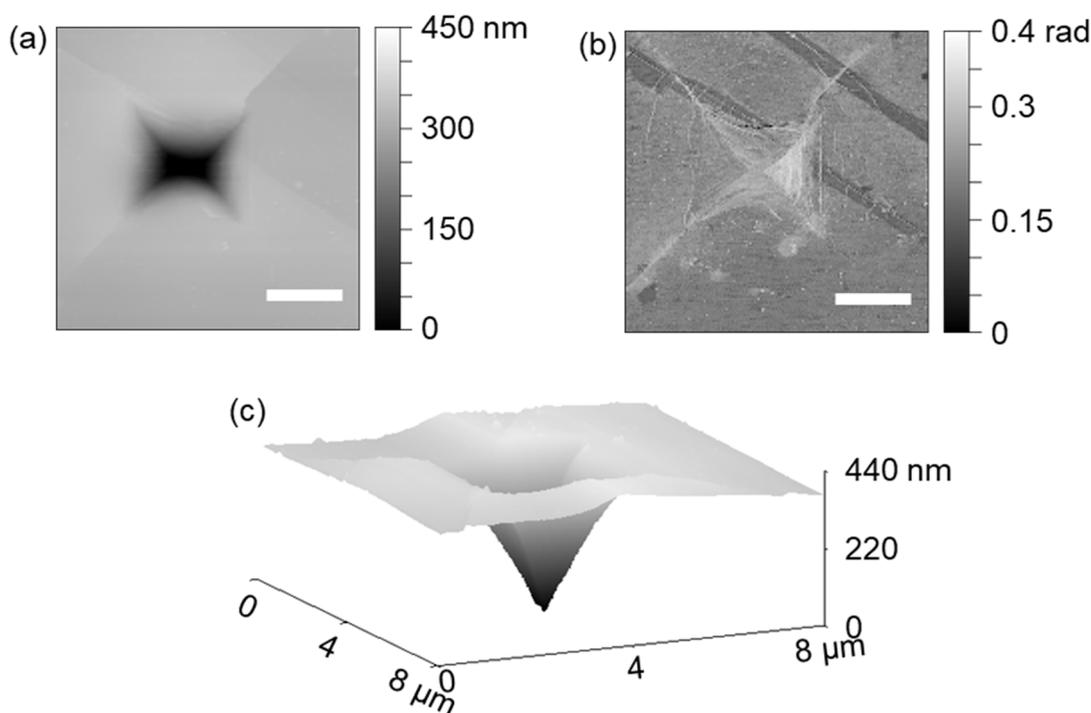


Abbildung 4.3.1: AFM-Aufnahmen eines Indents in SiC mit einer 1L-Graphen: (a) Topographie und (b) mechanische Phase. Die beiden dunkleren Streifen im Phasenbild zeigen Regionen mit Bilagen-Graphen, die Länge der Maßstabsbalken entspricht einer Länge von $2\text{ }\mu\text{m}$. (c) 3D-Ansicht der Topographie.

Eine Untersuchung der Verspannungen im SiC könnte nun auf klassische Weise dadurch erfolgen, dass eine Reihe von Spektren entlang eines Merkmals auf der Probe aufgenommen wird. In Abbildung 4.3.2 wird ein solcher Linescan gezeigt, d.h. entlang des eingezeichneten farbigen Balkens ist eine Serie von 20 IR-Spektren aufgenommen worden. Diese IR-Spektren sind entsprechend der Position ihres Aufnahmeortes farblich aufgetragen, wobei der Wellenzahlbereich auf die Region der Phononenbande begrenzt wurde. In Rot sind die an der tiefsten Stelle aufgenommenen Spektren abgebildet und die Intensität ist dabei deutlich niedriger als diejenige von weiter links gelegenen, also solchen, die abseits des Indents gemessen wurden. Bei den in Gelb aufgetragenen Spektren ist das Maximum um einige cm^{-1} rotverschoben, diese Verschiebung ist ebenfalls eine Folge der Verspannung durch den Indent. Es zeigt sich also ein systematischer Einfluss auf die SiC-Phononenbande; dieser Effekt sollte auch in Spektren eines HSI erkennbar sein. Er wird im Folgenden verwendet, um zu beurteilen, ob die nach der Rekonstruktion der mittels Compressed Sensing aufgenommenen Daten die experimentellen Ergebnisse abbilden können.

Der in Abbildung 4.3.1 gezeigte Bereich wurde mit einem Raster von 41×44 Bildpunkten hyperspektral aufgenommen, woraus sich 1804 Interferogramme, und somit Spektren, ergeben.

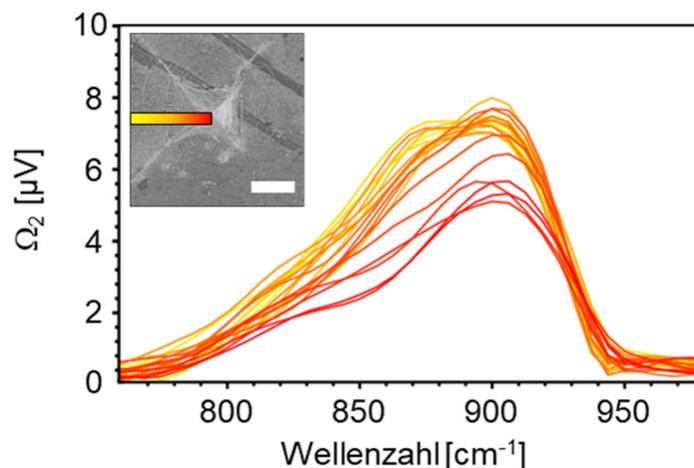


Abbildung 4.3.2: Linescan mit 20 Spektren der SiC-Phononenbande. Der Einsatz zeigt dasselbe Bild wie in Abbildung 4.3.1 (b) mit einem farblich markierten Balken als Indikator für die Position der Spektren. Die Länge des Maßstabsbalkens entspricht $2 \mu\text{m}$. Abgebildet sind Rohspektren, die nur auf den Ringstrom normiert sind.

Als Lichtquelle wurde das Infrarotstrahlrohr des Speicherrings MLS bei Normalbetrieb verwendet, als Verfahrensweg d des Referenzspiegels $800 \mu\text{m}$ gewählt und dieser in 1024 Pixel unterteilt. In Abbildung 4.3.3 ist beispielhaft eines der 1804 Interferogramme als Funktion des Wegunterschieds aufgetragen.

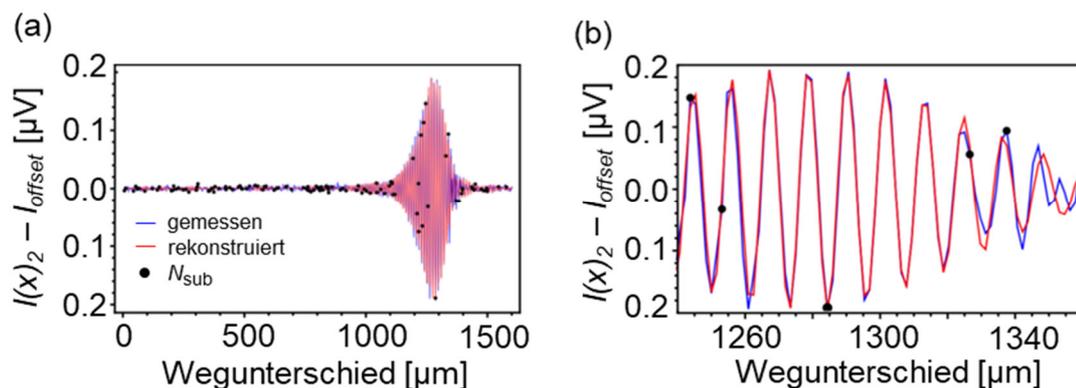


Abbildung 4.3.3: Experimentelle und rekonstruierte Interferogramme: (a) kompletter Wegunterschied; (b) in den Bereich des Center-Bursts gezoomter Ausschnitt. Blau: Experiment, Rot: aus N_{sub} rekonstruiertes Interferogramm, schwarze Punkte: zufällig ausgewählte Punkte für N_{sub} .

Dabei ist das experimentell aufgenommene Interferogramm in Blau aufgetragen und 114 zufällig ausgewählte Punkte, also ein Neuntel der Menge der Originaldaten, sind mit schwarzen Kreisen markiert. Abbildung 4.3.3 (a) zeigt den kompletten Wegunterschied von 1600 μm , der sich aus dem zweifachen Verfahrensweg des Referenzspiegels ergibt. In Abbildung 4.3.3 (b) ist der Bereich um den Center-Burst gezeigt, in welchem fünf der 114 Punkte liegen. Aus diesen Punkten wurde mittels der im Kapitel 4.2 beschriebenen Methode ein Interferogramm rekonstruiert, welches in Rot aufgetragen ist. Die 114 Punkte, die die Untermenge N_{sub} bilden, können somit als die in Abbildung 4.2.1 schematisch gezeigten Stützstellen angesehen werden.

Dass die zufällige Auswahl der Punkte für N_{sub} wichtig ist, wird in Abbildung 4.3.4 gezeigt:

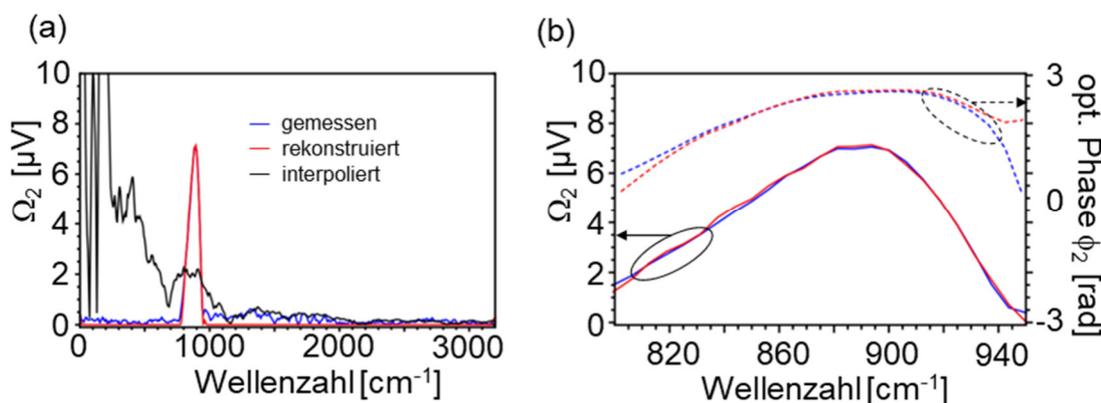


Abbildung 4.3.4: Spektren der SiC-Phononenbande: (a) Nahfeldamplitude (2. Harmonische) der experimentellen Daten (blau), der rekonstruierten Daten (rot) und rekonstruierter Daten ohne zufällige Auswahl der Stützstellen (schwarz). (b) Zoom in den Bereich um die Phononenbande von optischer Phase (gestrichelt) und Amplitude (durchgezogen), es ist jeweils die 2. Harmonische gezeigt.

Darin ist in Abbildung 4.3.4 (a) neben den Fouriertransformierten passend zu den zuvor gezeigten Interferogrammen auch ein weiteres rekonstruiertes Spektrum, in Schwarz aufgetragen, gezeigt. Bei letztgenanntem beträgt N_{sub} zwar ebenfalls 114, jedoch wurden diese Punkte äquidistant aus der Gesamtmenge der 1024 Messpunkte auf den Wegunterschied von $1600 \mu\text{m}$ des Interferogramms interpoliert. Das Spektrum ohne die zufällige Auswahl von N_{sub} zeigt nur geringe Übereinstimmung mit dem Experiment, insbesondere wird die Phononenbande schlecht rekonstruiert, d.h. mit deutlich größerer Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum, FWHM) und niedrigerer Intensität. Dahingegen ist im Spektrum des mittels Compressed Sensing rekonstruierten Interferogramms diese Bande in guter Übereinstimmung zu erkennen, sowohl in der optischen Amplitude als auch in der in Abbildung 4.3.4 (b) abgebildeten Phase. Dass die Wellenzahl des Maximums in den Rohdaten deutlich von den Literaturwerten zwischen 920 und 935 cm^{-1} abweicht, ist daraus zu erklären, dass die in diesem Abschnitt abgebildeten Spektren noch nicht normiert wurden. Die Normierung erfolgt an dieser Stelle deshalb nicht, weil es sich nur um Zwischenschritte der Auswertung handelt, die dem Vergleich zwischen gemessenen und rekonstruierten Daten dienen sollen.

Um für sämtliche 1804 Spektren Experiment und Rekonstruktion vergleichen zu können, werden im Folgenden die drei Parameter Peakintensität, -position und -halbwidthsbreite getrennt voneinander betrachtet. In Abbildung 4.3.5 ist die Intensität der Phononenbande um 900 cm^{-1} gezeigt.

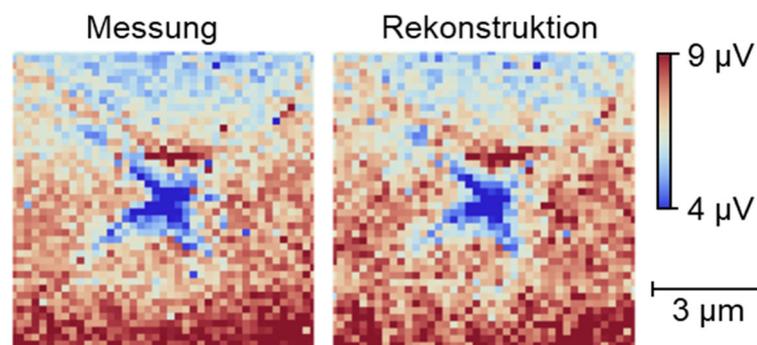


Abbildung 4.3.5: Peakintensität der Phononenbande um 900 cm^{-1} . Der in Abbildung 4.3.1 gezeigte Bereich wurde mit 41×44 nano-FTIR-Spektren aufgenommen und die Intensität des jeweiligen Maximums entsprechend der Detektorspannung farbig dargestellt. Es werden die Rohspektren der 2. Harmonischen gezeigt.

Dabei gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rekonstruktion. In der jeweiligen Bildmitte befindet sich die Stelle des Indents. An der zugehörigen Farbskala ist zu erkennen, dass hier die Signalintensität am geringsten ist. Qualitativ stimmt diese Beobachtung mit der anhand von Abbildung 4.3.1 getroffenen überein; dort sind von gelb über orange zu rot die Spektren ebenfalls näher an der Stelle des Indents aufgenommen und haben ebenfalls zunehmend weniger Intensität.

Oberhalb der in Blau erkennbaren Stelle des Indents ist ein Streifen höherer Intensität zu erkennen, der mit der Position von Bilagen-Graphen übereinstimmt, vgl. Abbildung 4.3.1 (b). Dieser Streifen ist in den Daten der experimentellen und der rekonstruierten Spektren zu erkennen. Es lässt sich durch eine größere Oberflächenleitfähigkeit an der Stelle des Indents erklären, die das 2L- gegenüber dem 1L-Graphen aufweist [63]. Die Rekonstruktion mit $N_{\text{sub}}=1/9 N_x$ erlaubt es sogar, einzelne Ausreißer in den Spektren abzubilden, wie anhand mehrerer Pixel z.B. in den Bildecken zu erkennen ist, die bei ansonsten homogener Verteilung der Intensität einen anderen Farbwert aufweisen als ihre Umgebung. Trotzdem ist das Rauschen in den rekonstruierten Spektren etwas größer als im Experiment, was sich ebenfalls in der Auswertung der Peakposition widerspiegelt. Diese ist in Abbildung 4.3.6 gezeigt und verdeutlicht auch die Blauverschiebung der Phononenbande. Es ist wiederum die Lage des Peaks um 900 cm^{-1} zu sehen und, dass an der Stelle des Indents das Phonon bei einer

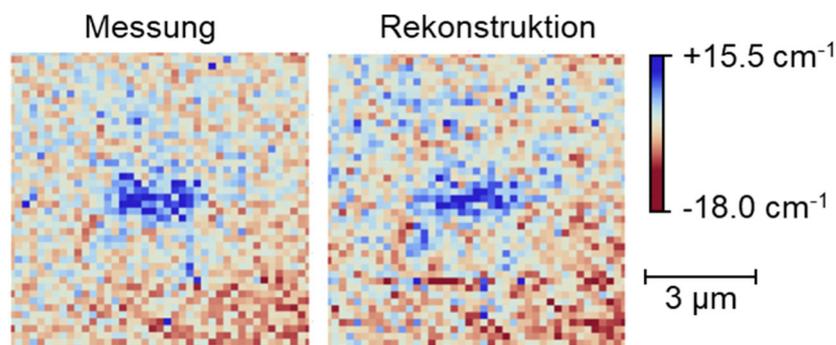


Abbildung 4.3.6: Peakposition der Phononenbande um 900 cm^{-1} . Die Wellenzahl der Phononenbande der 41×44 Spektren wird durch den Indent blauverschoben. Die Position des Indents ist in den experimentellen und den rekonstruierten Spektren erkennbar, die Wellenzahlen der Maxima liegen zwischen 870 und 903.5 cm^{-1} .

größeren Wellenzahl auftritt, also bei einer kleineren Wellenlänge, und somit blauverschoben gegenüber dem SiC der Umgebung. Dies lässt sich damit erklären, dass an der Stelle des Indents hauptsächlich Druckverspannung auftritt, in der direkten Umgebung eher Zugverspannung, wie es anhand von Raman-Spektren bereits beschrieben wurde [67], auch wenn bei SiC andere Phononenschwingungen Raman-aktiv sind als in IR-Spektren. Die gemessenen und die rekonstruierten Spektren zeigen, ebenso wie beim Vergleich der Peakintensitäten, eine hohe Übereinstimmung.

Abschließend soll noch die Form der Banden verglichen werden, dies erfolgt anhand der Halbwertsbreite des Phononenpeaks. In Abbildung 4.3.7 sind für die 41×44

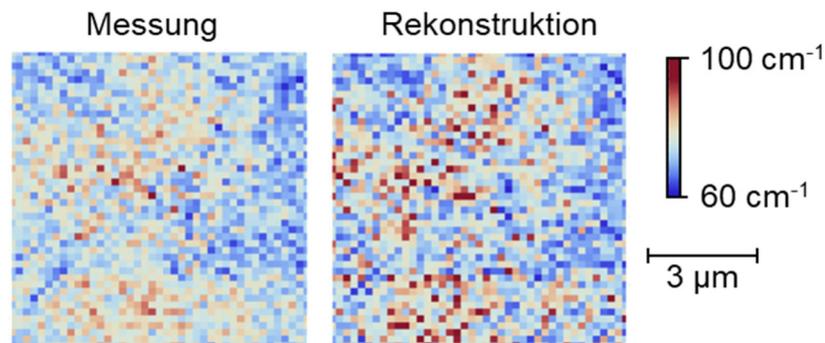


Abbildung 4.3.7: Halbwertsbreite der Phononenbande um 900 cm^{-1} . In den experimentellen und den rekonstruierten 41×44 nano-FTIR-Spektren ist anhand der FWHM der Banden keine systematische Ausprägung zu erkennen.

Spektren die Halbwertsbreiten in cm^{-1} dargestellt, wobei sich in den experimentellen Daten kein systematisches Muster erkennen lässt, welches sich auf den Indent oder die Zahl der Graphenschichten zurückführen ließe. Die Werte schwanken in einem Bereich zwischen 60 und 100 cm^{-1} , ebenso wie die Halbwertsbreiten der Peaks der rekonstruierten Spektren, wenn auch letztgenannte mit einem größeren Rauschen. Dies zeigt wiederum, dass der Compressed Sensing Algorithmus zu sinnvollen Ergebnissen führt und nur Banden in dem durch Compressed Sensing erzielten IR-Spektrum erzeugt werden, die im Vergleich zur Messung plausibel erscheinen.

4.4 Ausblick

Die bisher beschriebene Anwendung des Compressed Sensing Algorithmus kann ein dünnbesetztes Spektrum von SiC rekonstruieren, obwohl nur ein Neuntel der Datenmenge verwendet wurde, die für einen $8 \times 8 \mu\text{m}$ umfassenden hyperspektralen Scan erhalten wurde. Für die Aufnahme des kompletten Datensatzes wurde eine Zeit von acht Stunden benötigt, was, wie eingangs erklärt, zu Schwierigkeiten führt sowie generell eine vergleichsweise lange Messzeit darstellt. Dies ist insbesondere an Elektronenspeicherringen von Bedeutung, wo für Messungen mit Synchrotronstrahlung meist nur wenige Tage pro Strahlzeit zur Verfügung stehen. Die hier beschriebene Reduzierung der benötigten Datenmenge könnte die reine Messzeit pro HSI-Datensatz auf unter eine Stunde verkürzen. Dass diese Reduzierung mit den gegebenen experimentellen Mitteln noch nicht in der Praxis möglich war, hat die folgenden Gründe: Zur Zeit der Aufnahme der IR-Spektren war es von Seiten der Software des Mikroskopherstellers neaspec noch nicht möglich, eine geringere Messzeit pro Pixel als 6.5 ms einzustellen, sondern nur Vielfache davon. Der verwendete Datensatz wurde mit einer Integrationszeit von 13 ms pro Pixel aufgenommen; die Gesamtzeit hätte sich also noch halbieren lassen. Dies müsste jedoch auf Kosten eines geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses erfolgen, wie es sich zwangsläufig aus einer geringeren Integrationszeit ergibt. Eine inzwischen erschienene neuere Softwareversion erlaubt als minimale Integrationszeit 0.4 ms pro Pixel, was allerdings ebenfalls wiederum zu einem schlechteren Signal-/Rauschverhältnis führen würde.

Auch das Ausnutzen von Vorwissen über eine zu spektroskopierende Probe kann zu einer Reduktion der Messzeit führen. Bei der in diesem Kapitel beschriebenen Probe handelt es sich um Siliciumcarbid, an dessen Spektrum die Anforderung gestellt wurde, dass es „sparse“, also dünnbesetzt, sei. Anders ausgedrückt ist damit die Information verknüpft, dass nur eine Bande des Phononenpeaks zu erwarten ist. Beim Erstellen der Stützstellen wurde jedoch trotzdem der komplette Bereich von $2d$, also der volle Wegunterschied des Referenzpfades, herangezogen. Wenn die zufällige Auswahl von Interferometerdaten nur im Bereich des Center-Bursts erfolgen würde, könnte N_{sub} mit niedrigerem zeitlichem Aufwand erstellt werden.

Von größerer Bedeutung im Sinne einer Zeitersparnis bei der Aufnahme wäre es, schon während der Aufnahme der Interferogramme nur Daten von einem Neuntel der Spiegelpositionen zu sammeln. Da diese Positionen jedoch zufällig verteilt sein müssen, ergäbe sich ein ständiges Anfahren und Stoppen des Piezomotors des Referenzarms des Interferometers. Da das hiermit verbundene Beschleunigen und Abbremsen einen zeitlich limitierenden Faktor darstellt, ist dieser simple Ansatz nicht erfolgversprechend im Sinne einer Verkürzung der Messzeit. Aussichtsreicher scheint es, unterschiedliche

x,y-Koordinaten mit verschiedenen Spiegelpositionen zu kombinieren, um ein Interferogramm mit zufälliger Untermenge N_{sub} zu erhalten. So kann ausgenutzt werden, dass die Geschwindigkeit einer AFM-Aufnahme schnell ist gegenüber dem Verfahren des Referenzspiegels.

Die beiden letztgenannten Ansätze sind Gegenstand aktueller Forschung [69, 70], die sich nach Beendigung der praktischen Arbeit zu dieser Dissertation ergeben haben. Letztere dauert noch immer an.

5 Fotostrom

5.1 Thermoelektrischer Effekt

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente beruhen auf dem Thermoelektrischen Effekt, auch Seebeck-Effekt genannt [71]. Eine Motivation, diesen Effekt zur Detektion von Nahfeld-Infrarotlicht zu verwenden ist, Nachteile von Detektoren zu umgehen, die auf dem photoelektrischen Prinzip basieren. Ein solcher Nachteil ist die Sättigung, wie in Kapitel 3.2 am Beispiel von MCT-Detektoren beschrieben.

Beim Seebeck-Effekt wird eine Temperaturdifferenz in eine Spannung umgewandelt, d.h. ein Stromkreis entsteht, wenn in diesem Orte mit verschiedenen Temperaturen existieren oder ein Temperaturgradient vorliegt. Da in der vorliegenden Arbeit Infrarotstrahlung detektiert werden soll – sowohl für mikroskopische als auch spektroskopische Anwendungen – ist diese besonders geeignet, eine Temperaturänderung hervorzurufen. Diesem Prinzip zugrunde liegende Detektoren werden auch als PTE-Detektoren bezeichnet [72], von engl. photothermoelectric, also Photo-thermoelektrisch. Nach Absorption eines Photons auf einer Seite des Detektors entsteht eine Temperaturdifferenz (ΔT), Ladungsträger diffundieren von der erwärmten zur kühleren Stelle des Detektors, und entsprechend des Seebeck-Effekts entsteht eine Spannung (ΔU). Das Verhältnis von ΔU und ΔT wird als Seebeck-Koeffizient S bezeichnet.

$$S = -\frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{Gl. 5.1.1}$$

Über die Mott'sche Gleichung [73] ist der materialabhängige Seebeck-Koeffizient mit der elektrischen Leitfähigkeit σ des jeweiligen Materials – meist Metalle – verknüpft:

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right) \Big|_{E=E_F} \quad \text{Gl. 5.1.2}$$

mit k_B = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur, e = Elementarladung und E_F = Fermi-Energie.

Wenn nun die zu untersuchende Probe Strukturen mit verschiedenen Seebeck-Koeffizienten aufweist, ist es möglich, nach lokaler Erwärmung der Strukturen ortsaufgelöst Spannungen zu messen. Bei der in diesem Kapitel betrachteten Probe handelt es sich im Wesentlichen um ein SiO_2 -Substrat mit einer Beschichtung verschiedener ferromagnetischer Metalle. Auf dieser ist ein dünner Film aufgebracht, z.B. durch Rotationsbeschichtung (engl. spin-coating), welcher die eigentliche Untersuchungssubstanz darstellt. Die Probe kann also als Sensor für eine geeignete

Untersuchungssubstanz angesehen werden; das folgende Unterkapitel beschreibt diesen Sensor im Detail.

5.2 Thermoelektrischer Sensor

Der in diesem Abschnitt beschriebene Sensor beruht auf einer Mehrschichtstruktur aus Metallschichten mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten [74]. Diese Schichten enthalten im Wesentlichen Pt und CoFeB, dargestellt in Abbildung 5.2.1 (a) und aufgrund der alternierenden Materialien im Folgenden als „Sandwich“ bezeichnet.

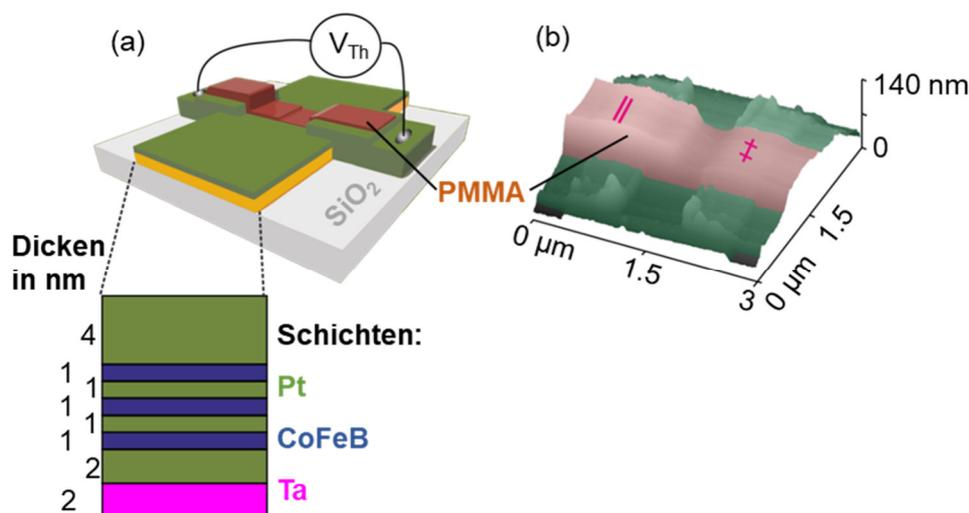


Abbildung 5.2.1: Schematische Darstellung des Sensors zur thermoelektrischen Detektion (a). In grau dargestellt ist das SiO_2 -Substrat, darauf eine Kontaktschicht Ta (pink) und darauf alternierend Pt (grün) und CoFeB (blau), als Metallschichten mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten. Zwischen den Pt-Kontakten befindet sich eine Schicht aus PMMA (braun). In Falschfarben (b): 3D-Darstellung der AFM-Topographie, entsprechend der Schichten Pt (grün) und PMMA (braun) eingefärbt. Die Region, an der der Kunststoff quervernetzt ist, ist durch „‡“ gekennzeichnet, die unbehandelte Stelle durch „||“.

Das Detektionsprinzip beruht darauf, dass sich während des Betriebs des Nahfeldmikroskops eine AFM-Spitze oberhalb des Sensors befindet und mit IR-Strahlung beleuchtet wird. Hieraus resultiert eine lokale, intrinsische Erwärmung und es entsteht eine thermoelektrische Spannung V_{Th} . Als intrinsisch wird diese Erwärmung bezeichnet, weil nicht die Spitze, im Sinne einer geheizten Sonde, erwärmt wird und dann Wärme an den Sensor abgibt, sondern durch die Nahfeldwechselwirkung eine zu untersuchende Dünnschicht erwärmt wird. Als solch eine Schicht ist beim hier vorgestellten Sensor 50 nm dickes Polymethylmethacrylat (PMMA) gewählt worden. Um die Schicht zu erhitzen, wird das Polymer resonant angeregt, d.h. mit IR-Strahlung der Wellenzahl 1730 cm^{-1} , die gerade der Anregung der C=O Valenzschwingung von PMMA entspricht. Die Detektion der Spannung V_{Th} ist in Abbildung 5.2.2 anhand eines Streifens der Heterostruktur ohne PMMA-Beschichtung gezeigt.

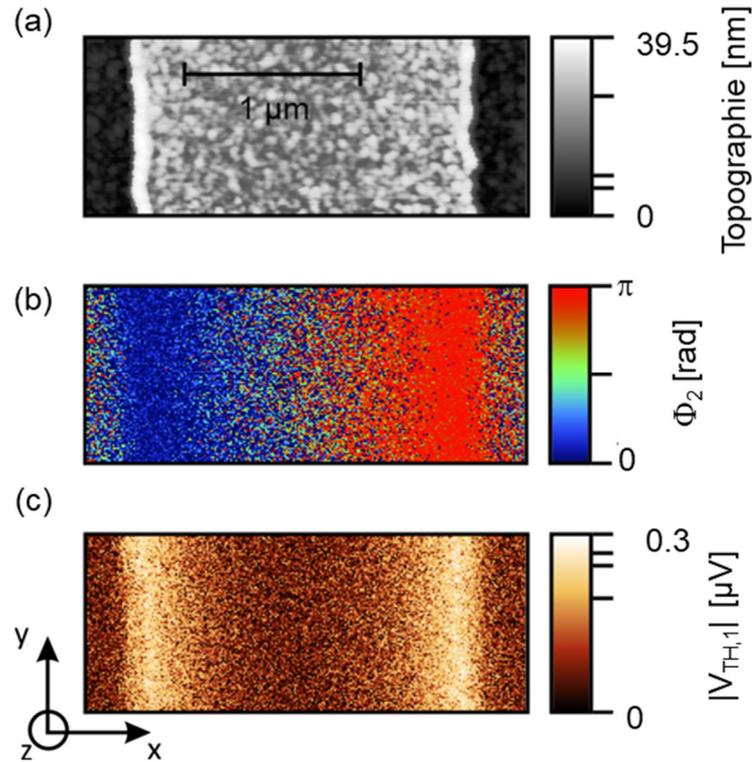


Abbildung 5.2.2: Veranschaulichung des Detektionsprinzips für V_{Th} . Topographie (a) eines 40 nm dicken Streifens verschiedener Metallschichten mit Magnetisierung entlang der z-Achse, also aus der Bildebene heraus; out-of-plane. Phase (b, zweite Harmonische) und Amplitude (c, erste Harmonische) derselben Position. Die Thermospannung V_{Th} zeigt an den Rändern des Streifens einen Temperaturgradienten. Die Länge des Maßstabsbalkens gilt für alle drei Bilder. Nicht dargestellt sind die Elektroden oberhalb und unterhalb des Streifens.

Der Streifen ist auf einem Si/SiO₂-Substrat aufgewachsen und besteht aus den folgenden Metallschichten: 2 nm dickes Ta als Kontaktschicht, darauf Pt (2 nm) / CoFeB (0.6 nm) / Pt (2 nm) und als Abschlusschicht wiederum eine 2 nm dicke Ta-Schicht. Diese Schichtfolge ähnelt somit den Schichten des in Abbildung 5.2.1 gezeigten Sensors. An den Rändern des Streifens ist ein Temperaturgradient auszumachen, der entlang der X-Achse verläuft und das detektierte V_{Th} -Signal (Abbildung 5.2.2 c) ablesen lässt.

Der in Abbildung 5.2.2 (b) auftretende Effekt der Vorzeichenumkehr kann anhand des anomalen Nernst-Effekts (ANE) [75, 76] erklärt werden. Hierbei entsteht eine elektrische Spannung V senkrecht zu einem Magnetfeld \vec{m} , wenn ein Temperaturgradient $\vec{\nabla}T$ wiederum senkrecht zu \vec{m} vorliegt. Mit dem materialabhängigen Koeffizienten S_{ANE} lässt sich dieser Zusammenhang über folgendes Kreuzprodukt [77] ausdrücken:

$$\vec{\nabla}V = -S_{ANE}\vec{m} \times \vec{\nabla}T, \quad \text{Gl. 5.2.1}$$

Die thermische Elektro-motorische Kraft (EMF) E ließe sich nach $dV = -E$ bestimmen [78]. In der Mitte des in Abbildung 5.2.2 dargestellten Streifens kompensieren

sich die Vorzeichen der erzeugten Spannung. Der Streifen ist jedoch in x-Richtung durch die Ränder begrenzt, daher bleibt an diesen eine resultierende positive bzw. negative Spannung erhalten (in Abbildung 5.2.2 b rot bzw. blau). Dies ist in Abbildung 5.2.3 schematisch dargestellt.

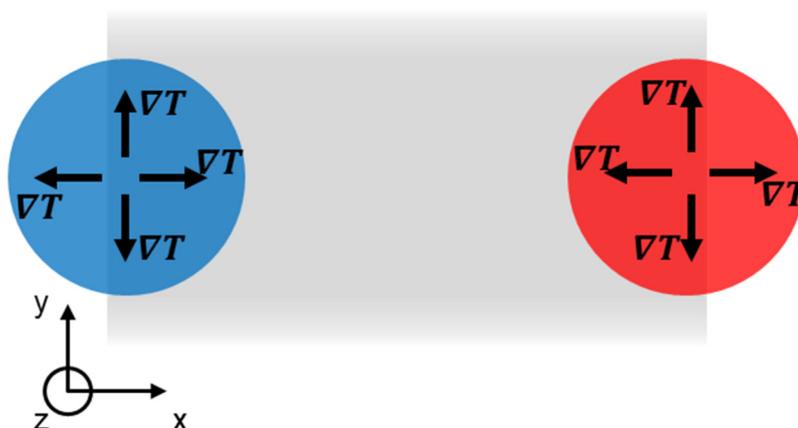


Abbildung 5.2.3: Verdeutlichung der Phasenumkehr des thermoelektrischen Sensors. In grau dargestellt ist der Metallstreifen analog zu Abbildung 5.2.2, das Koordinatensystem deutet dieselbe Orientierung an. In blau und rot: Bereiche der Nahfeldwechselwirkung, außerhalb des Metallstreifens ist die resultierende Spannung null. An den Ausgangspunkten der Pfeile befindet sich die AFM-Spitze, sodass hier jeweils der Ursprung eines Temperaturgradienten ∇T sei. Die Magnetisierung verläuft in z-Richtung.

PMMA hat im hier vorgestellten thermoelektrischen Sensor neben seiner Funktion als Untersuchungssubstanz noch einen weiteren Zweck: Es dient als eine Isolationsschicht gegenüber der darunterliegenden, elektrisch leitenden, Metallschicht. Die PMMA-Schicht ist so ausgeführt, dass sie Strahlungsleistung des Nahfeldes $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ in Wärme P_H (H für heat) pro Volumen V aufnimmt, gemäß Gleichung 5.2.2 [74]

$$\frac{dP_H}{dV} = \frac{1}{2} [\omega \text{Im}(\varepsilon(\omega))] |\mathbf{E}|^2, \quad \text{Gl. 5.2.2}$$

wobei ω die Frequenz der einfallenden Strahlung ist, $\varepsilon(\omega)$ die dielektrische Leitfähigkeit und $\text{Im}(\varepsilon(\omega))$ der Imaginärteil dieser, wie es sich aus den Maxwell-Gleichungen ergibt [79]. Besonders intensiv ist diese Aufnahme von Strahlung durch PMMA, welches durch die C=O-Streckschwingung resonant angeregt wird. Hierzu wird als Strahlungsquelle für das Nahfeldmikroskop der Quantenkaskadenlaser mit 1730 cm^{-1} genutzt, vgl. Kapitel 3.2. PMMA ist durch Elektronenstrahl-Lithographie auf einer Seite quervernetzt [74], in Abbildung 5.2.1 durch „‡“ gekennzeichnet, wodurch die C=O-Bindungen aufgebrochen werden. Somit erfolgt an dieser Stelle keine resonante Anregung mehr bei 1730 cm^{-1} . Dies wird im folgenden Kapitel anhand von Mikroskopiebildern gezeigt.

Erwähnt werden soll an dieser Stelle noch eine alternative Methode zur Detektion, die auf dem Magneto-Seebeck-Effekt (MSE) basiert [78, 80]. Dieser ist, anders als der oben erwähnte Seebeck-Effekt, nicht isotrop und das Signal kompensiert sich nicht, wie in Abbildung 5.2.3 dargestellt, zu null. Vielmehr ist beim MSE die Spannung in Richtung des Temperaturgradienten abhängig von der Magnetisierung der Probe. Auf diesem Wege können Domänenwände in Antiferromagneten detektiert und auch geschaltet werden [81].

5.3 Thermoelektrische Mikroskopie

Nahfeldmikroskopische Aufnahmen des aktiven Bereichs des Sensors sind in Abbildung 5.3.1 dargestellt. In (a) ist die Topographie zu sehen, wobei ein ca. $1\ \mu\text{m}$ breiter Streifen PMMA in der Bildmitte von links nach rechts verläuft. Analog zu Abbildung 5.2.1 (b) sind die Bereiche mit quervernetztem (\ddagger) und unbehandeltem (\parallel) Polymer markiert. Von oben nach unten verläuft der ca. $2\ \mu\text{m}$ breite Streifen mit alternierenden Lagen Pt und CoFeB, die Platinkontakte rechts und links sind grün gestrichelt umrandet. Für die detektierten Thermospannungen V_{Th} sind in (b) und (c) die erste und zweite Harmonische abgebildet, vgl. Kapitel 2.1.3 zur Demodulation. In Abbildung 5.3.1 (b) ist eine Position außerhalb der PMMA-Schicht und neben dem Platinkontakt mit einem Pfeil markiert, an der die Intensität besonders hoch ist. Diese Position auf der Probe stellt eine Anordnung der Probengeometrie dar, die sich beschreiben lässt als Stelle mit homogener Verteilung der Metallschichten. Eine Erklärung für die hier besonders hohe Intensität wird später in diesem Unterkapitel geliefert.

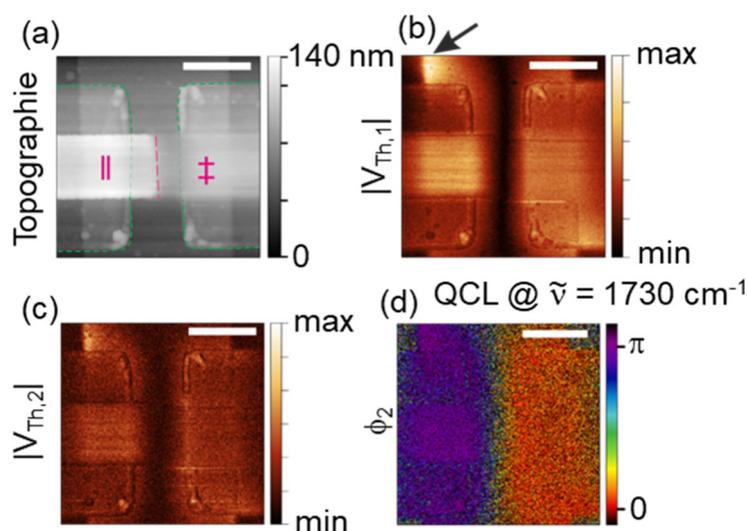


Abbildung 5.3.1: Mikroskopiebilder des Sensors. Die Topographie in (a) zeigt als oberste Schicht PMMA, links unbehandelt (\parallel), rechts quervernetzt (\ddagger). Darunter sind von links nach rechts verlaufend $20\ \text{nm}$ hohe Pt-Kontakte grün gestrichelt markiert, mit einer $1\ \mu\text{m}$ breiten Lücke. Von oben nach unten verläuft die Sandwich-Heterostruktur mit alternierenden Schichten Pt / CoFeB, wie schematisch in Abbildung 5.2.1 (a) dargestellt. Für die Amplitudensignale der gemessenen Thermospannung (V_{Th}) sind die erste (b) und zweite (c) Harmonische abgebildet, das Phasensignal mit der zweiten Harmonischen demoduliert (ϕ_2) in (d). Alle Maßstabsbalken sind $1\ \mu\text{m}$ lang, als Lichtquelle wurde ein Quantenkaskadenlaser mit monochromatischer IR-Strahlung bei $1730\ \text{cm}^{-1}$ verwendet.

Das Phasensignal ϕ_2 , demoduliert mit der zweiten Harmonischen der Spitzenfrequenz, ist in Abbildung 5.3.1 (d) dargestellt und zeigt einen Sprung von π zu

null an, wenn sich die AFM-Spitze von der einen zur anderen Seite der Schicht mit der Heterostruktur bewegt. Die Erklärung für diese Vorzeichenumkehr wird in Kapitel 5.2 anhand des anomalen Nernst-Effekts (Gleichung 5.2.1) gegeben.

Aus den Rastermikroskopie-Abbildungen der Thermospannungen $V_{Th,1}$ und $V_{Th,2}$ lässt sich ein Bereich auf dem Sensor ausmachen, der schon bei dessen Herstellung für die später angewendete Spektroskopie vorgesehen wurde: Die Stelle mit unbehandeltem PMMA sowohl oberhalb des Pt-Kontakts als auch der Pt / CoFeB Sandwichschicht. Hier kann durch die resonante Anregung des Polymers die Laserstrahlung in Wärme umgewandelt werden, anschließend diese Wärme (vgl. Gleichung 5.2.2) an die Metallschicht mit unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten abgegeben und die dann erzeugte Spannung über die Pt-Kontaktschicht weitergeleitet werden. Die auf dem Chip angelöteten Kontakte zur Spannungsmessung sind in Abbildung 5.3.1 nicht dargestellt, schließen sich jedoch an die grün-gestrichelt markierte Pt-Kontaktschicht an. An der beschriebenen Stelle für resonante Anregung des PMMA ist die gemessene Thermospannung erhöht, dargestellt in Abbildung 5.3.1 (b) und (c). Wenn die Spitze sich jedoch über dem quervernetzten PMMA, markiert mit „‡“, befindet, kann durch die Abwesenheit der Carbonylgruppe bei 1730 cm^{-1} keine Anregung und somit auch kein Wärmeeintrag erfolgen. Die hier gemessene V_{Th} ist praktisch identisch zu der auf dem unbeschichteten Pt-Kontakt. Nur ein sehr geringes Signal wird an der Stelle der Lücke zwischen den Pt-Kontakten detektiert, da die Spannung hier kompensiert wird, vgl. Abbildung 5.2.2 (c).

Auch auf der Sandwich-Heterostruktur, d.h. ohne PMMA-Beschichtung und neben den Pt-Kontakten, wird ein erhöhtes Signal für V_{Th} gemessen, wie durch den Pfeil in Abbildung 5.3.1 (b) markiert. Als Erklärung wird im Folgenden ein Modell für den thermoelektrischen Sensor angenommen, bei dem dieser als aus einer Reihe kleinerer Schaltkreise bestehend angesehen wird. Die markierte Position befindet sich am Rand der Pt / CoFeB Sandwichstruktur. Hier entstehen, im Gegensatz zu der Stelle nur auf dem Pt-Kontakt, Kreisströme, die am Rand nicht kompensiert werden, vgl. Abbildung 5.2.3. Um das Zusammenspiel zwischen den Kreisströmen zu verstehen, ist in Abbildung 5.3.2 ein Querschnitt durch ein Schema des Sensors gezeigt, dem eine Temperaturverteilung überlagert wurde.

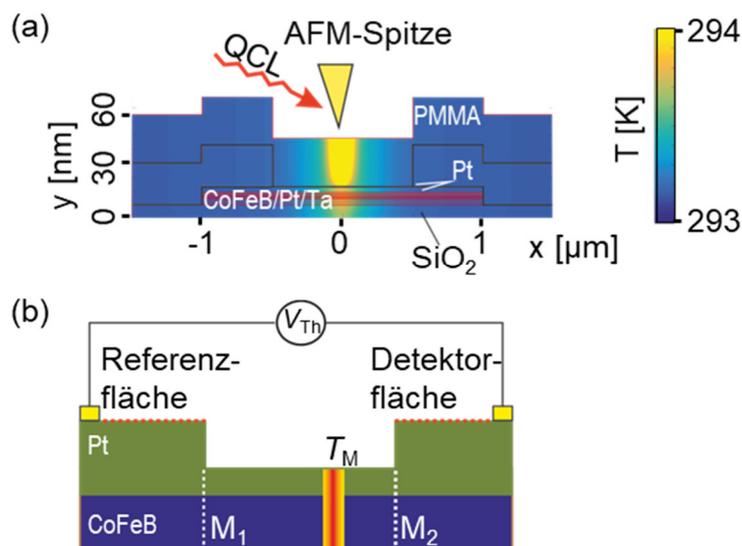


Abbildung 5.3.2: Funktionsprinzip des Sensors: Querschnitt durch die Position mit Heterostruktur, PMMA-Schicht und Pt-Kontakten (a). Überlagert ist die Temperaturverteilung (in Falschfarben dargestellt), die sich aus der Spitze als Heizelement ergibt und numerisch ermittelt wurde. Vereinfachter Querschnitt (b) mit nur jeweils einer Schicht Pt und CoFeB als Thermoelement, Platin-Kontakte links und rechts (gelb).

Die Temperaturverteilung wurde über das numerische Verfahren der Finite-Elemente-Methode (FEM) berechnet [82], Details siehe [74]. Es wurden die Wärmeleitfähigkeiten der Schichten PMMA, Pt, CoFeB, Ta und SiO₂ berücksichtigt und das Substrat SiO₂ als bei Zimmertemperatur (293.15 K) verbleibend angenommen. Die Absorption der IR-Strahlung in der PMMA-Schicht wurde als punktförmig mit einer Gaußschen Normalverteilung angenommen, wobei die Standardabweichung 10 nm betrage und mit 0.1 nm⁻¹ abklinge. Somit ergibt sich eine Weiterleitung der Temperatur innerhalb des PMMA und die Ausbildung eines Temperaturgradienten unterhalb der AFM-Spitze, wie im Schema der Abbildung 5.3.2 (a) dargestellt. Aufgrund der sehr viel größeren Wärmeleitfähigkeit der metallischen Schichten gegenüber dem PMMA ist der laterale Temperaturgradient um ca. eine Größenordnung größer als der vertikale in der Pt / CoFeB Sandwich-Schicht.

Zur qualitativen Betrachtung als Thermoelement kann der Sensor als aus nur jeweils einer Schicht Pt und CoFeB angesehen werden. Dass diese vereinfachte Betrachtung gerechtfertigt ist, wird im Anschluss dargelegt; zunächst folgt in Abbildung 5.3.3 die Betrachtung des Sensors als eine Reihe mehrerer Stromkreise.

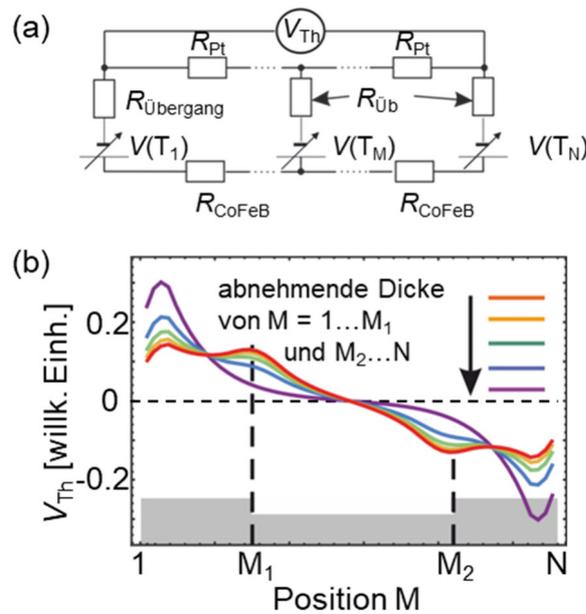


Abbildung 5.3.3: Funktionsprinzip des thermoelektrischen Sensors bei dessen Betrachtung als Stromkreis. Schaltbild des Sensors (a) unter der Annahme von 1 bis N diskreten Positionen. Numerisch bestimmte Thermospannung V_{Th} (b) bei Variation der Dicke der Platin-Kontaktschicht entlang der Positionen 1 bis N mit Stufen an den Positionen M_1 und M_2 .

Jeder dieser Stromkreise, abgebildet in Abbildung 5.3.3 (a), besteht aus den folgenden Widerständen: R_{Pt} und R_{CoFeB} für die Platin- bzw. CoFeB-Schicht, $R_{Üb}$ für den Widerstand am Übergang von Pt zu CoFeB und $V(T_i)$ für die Thermospannung an Position i . Es wurden 55 Positionen angenommen, wobei die Pt-Kontakte von 1 bis M_1 und M_2 bis N reichen, dieselbe Notation für die Stufen wird auch in Abbildung 5.3.2 (b) verwendet. Die AFM-Spitze befinde sich an Position M und erzeuge durch die Nahfeldwechselwirkung eine Erhöhung der Temperatur auf T_M . Für das vereinfachte Modell des Sensors als Aneinanderreihung von Schaltkreisen wird angenommen, dass nur ein lateraler Temperaturgradient vorliege und der vertikale, entsprechend der in Abbildung 5.3.2 (a) gezeigten Differenz um ca. eine Größenordnung, vernachlässigt werden könne. Die numerisch bestimmte Spannung V_{Th} ist in Abbildung 5.3.3 (b) gezeigt und beträgt in der Mitte zwischen den Pt-Kontakten, an Position $N/2$, gerade null, weil sich hier die Kreisströme mit unterschiedlichen Vorzeichen kompensieren. Bei Erwärmung, welche von der Mitte entfernt erfolgt, ist die erzeugte Spannung V_{Th} punktsymmetrisch um die beschriebene Mittelposition herum verteilt. Für die Dicke der Platin-Kontakte wurden mehrere Simulationen durchgeführt und mit einem Farbverlauf gekennzeichnet. Von rot über grün zu violett nimmt die Dicke der Platinschicht in Abbildung 5.3.3 (b) ab. Die gezeigten Kurven basieren auf den Verhältnissen $R_{Üb}/R_{Pt} = 50$ und $R_{CoFeB}/R_{Pt} = 2$, wobei der Wert für $R_{Üb}$ konstant gehalten wurde [74]. Die in (b) beschriebene abnehmende Dicke bezieht sich auf die der Platin-Kontaktschicht

und es ergeben sich relative Werte von $R_{Pt} = 1/1$ für die violett dargestellte Kurve bis zu $R_{Pt} = 1/5$ für die rote Kurve. Die genannten Zahlenwerte ergeben sich aus dem Verhältnis R_{Pt} , (dicke Schicht)/(dünne Schicht), beschrieben durch die in Abbildung 5.3.3 (b) gezeigten Positionen, also $R_{Pt, 1...M_1/M_1...M_2}$. Daraus, dass das Signal in der Mitte des Sensors null bzw. sehr gering ist, ergibt sich, dass die für Spannungsmessungen relevanten Bereiche und im nächsten Abschnitt beschriebenen spektroskopischen Betrachtungen diejenigen über den Platin-Kontakten sind. Dies passt zur in Abbildung 5.3.1 gezeigten experimentellen Beobachtung. Ebenfalls eine Übereinstimmung von Simulation und Experiment ergibt sich bei Betrachtung der Kanten. Die in Abbildung 5.3.1 (b) per Pfeil markierte Position entspricht der durch die violette Kurve in Abbildung 5.3.3 (b) beschriebenen Situation: Direkt neben dem Platinkontakt ist als oberste Schicht nur diejenige der Sandwich-Struktur vorhanden. Diese Schicht ist am dünnsten, homogen, und auch die zu messende Signalverteilung ist homogen.

In den bisher gezeigten Simulationen wurde der Sensor zur Vereinfachung aus nur jeweils einer Pt- und CoFeB-Schicht angenommen. Dass diese Vereinfachung zu einer sinnvollen Beschreibung der experimentellen Werte führt, wird anhand einer Variation der Zahl der Schichten überprüft und in Abbildung 5.3.4 verdeutlicht. Der Verlauf von V_{Th} für den Fall von zwei Metallschichten ist in Abbildung 5.3.4 (a) abgebildet. Dabei zeigt sich eine charakteristische Erzeugung von Thermospannung mit einer erhöhten Signalintensität am Rand des Materials, d.h. an Position 1. Beim Hinzufügen einer dritten Lage, in Abbildung 5.3.4 (a) als blaue Kurve gezeigt, nimmt der berechnete Wert für V_{Th} am linken Rand des Materials zunächst ab, was sich damit erklären lässt, dass der von V_{Th} erzeugte Ringstrom nun aufgrund der Asymmetrie nicht vollständig kompensiert wird. Das Hinzufügen einer weiteren, dann vierten Schicht, bewirkt, dass V_{Th} wiederum steigt. Dies wird durch die grüne Kurve verdeutlicht und ist zu erklären mit einer Umkehrung des erzeugten Stroms in der zusätzlichen Schicht.

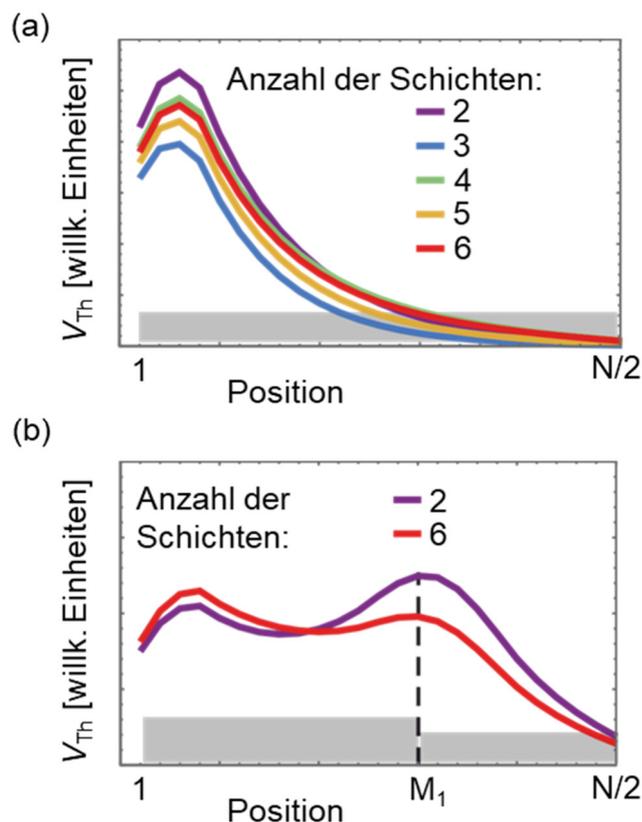


Abbildung 5.3.4: Numerisch bestimmte Thermospannung V_{Th} . Variation der Anzahl der Lagen (a) für die Pt / CoFeB Sandwich-Schicht. Die Betrachtung von zwei Schichten (violette Kurve) entspricht der Betrachtung in Abbildung 5.3.2 (b). Unter Berücksichtigung einer Stufe (b), gekennzeichnet durch „ M_1 “, ergibt sich für V_{Th} ein ähnliches Verhalten.

Mit zunehmender Anzahl der Schichten schwächt sich dieses alternierende Verhalten ab und der Kurvenverlauf für sechs Schichten ähnelt im Bereich des Randes dem des Mittelwerts zwischen zwei und drei Schichten. Er beschreibt jedoch weiterhin qualitativ den Verlauf am Rand so wie im Experiment beobachtet.

Um die Situation auf dem Sensor realitätsgetreuer abbilden zu können, wurde in einer zweiten Simulation, dargestellt in Abbildung 5.3.4 (b), an Position M_1 eine Stufe berücksichtigt. Im realen Sensor entspricht diese Stufe der Stelle, an der der Pt-Kontakt unterbrochen ist, also zwischen den beiden grün markierten Regionen in Abbildung 5.3.1 (a). Vor der Stufe besteht die oberste Schicht aus dem Pt-Kontakt sowie der obersten Platinschicht der Sandwichstruktur, hinter der Stufe bildet lediglich die letztgenannte Schicht den Abschluss. Auch in Abbildung 5.3.4 (b) ergibt sich eine qualitativ ähnliche Beschreibung zwischen Berücksichtigung mehrerer Schichten und nur zwei Schichten. Das an der Stufe auftretende Maximum flacht sich beim Übergang zu einer größeren Anzahl Schichten ab.

Eine weitere Betrachtung der Homogenität wird anhand des bereits genannten Verhältnisses $R_{Üb}/R_{Pt}$ getroffen. Es werden Werte für $R_{Üb}$ berechnet [74], die bis zu dreimal größer sind, als sich aus der bisherigen Betrachtung ergeben, dargestellt in Abbildung 5.3.5.

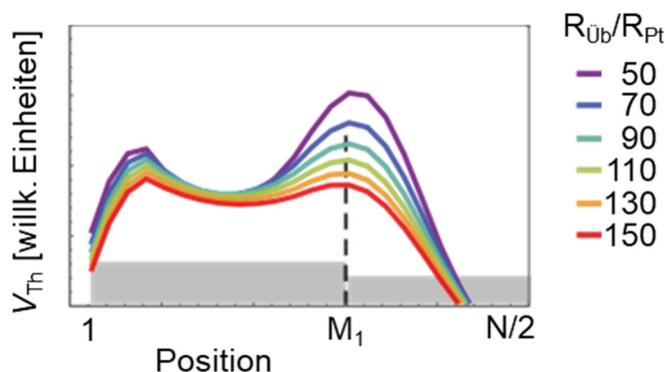


Abbildung 5.3.5: Numerisch bestimmte Thermospannung V_{Th} bei Variation des Verhältnisses von $R_{Üb}$ zu R_{Pt} . Die in violett gezeigte Kurve für $R_{Üb}/R_{Pt} = 50$ entspricht dem in vorausgehenden Betrachtungen angenommenen Wert. Die Ordinate ist gegenüber Abbildung 5.3.4 (a) auf den relevanten Bereich vergrößert dargestellt.

Die Grundlage für die Berechnung der Kurven in Abbildung 5.3.4 (b) stellt $R_{Üb}/R_{Pt} = 50$ dar. Dabei zeigt sich, dass die Empfindlichkeit an Position M_1 , also der Stufe, am größten ist.

Zwar variiert die Spannung V_{Th} über den Bereich von Pos. 1 bis $N/2$, jedoch wird für die im folgenden Abschnitt betrachteten spektroskopischen Untersuchungen hauptsächlich eine Stelle in der Mitte zwischen den Positionen 1 und M_1 verwendet. Hier ist die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von $R_{Üb}/R_{Pt}$ nur sehr gering. Die Simulation in Abbildung 5.3.5 rechtfertigt somit die Verwendung des Sensors.

5.4 Thermoelektrische nano-Spektroskopie

Nachdem das Prinzip der thermoelektrischen Detektion als geeignet für das Nahfeldmikroskop herausgestellt wurde, folgt nun die Beschreibung der spektroskopischen Untersuchungen der PMMA-Schicht. Dabei wurde sich auf den Bereich der C=O-Streckschwingung der Seitenkette des Polymers konzentriert, also den Wellenzahlenbereich um $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (5.78 μm Wellenlänge). In Abbildung 5.4.1 werden mehrere Spektren unbehandelten PMMAs gezeigt.

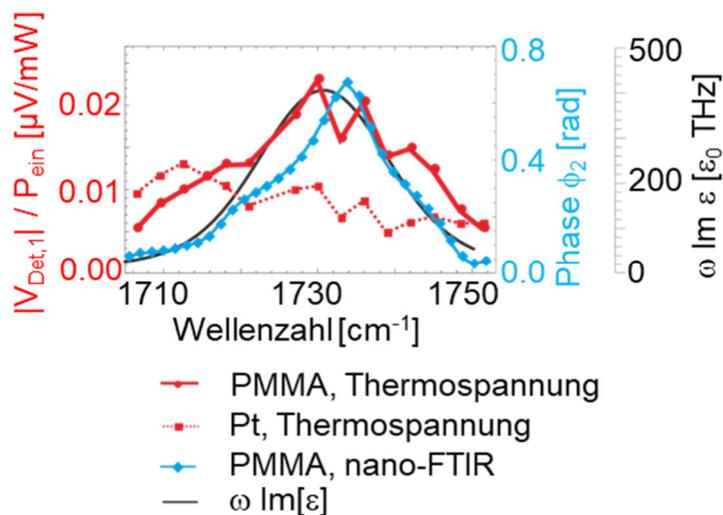


Abbildung 5.4.1: Thermoelektrische nano-Spektroskopie. Thermospannung $V_{\text{Det},1}$ (rot) aus unbehandeltem PMMA (durchgezogene Kurve) und Pt (gepunktet) in Abhängigkeit von der Laseranregung, normiert auf die einfallende Laserleistung P_{ein} . In schwarz: berechnetes Spektrum (Imaginärteil) aus der Leitfähigkeit ε nach [83], in blau: mittels breitbandiger Synchrotronstrahlung aufgenommenes nano-FTIR-Spektrum.

Zur Aufnahme dieser wurde der Quantenkaskadenlaser jeweils auf eine Wellenzahl zwischen 1710 und 1750 cm^{-1} eingestellt und Mikroskopieaufnahmen analog zu der in Abbildung 5.3.1 (b) gezeigten aufgenommen. Es wurde der MIRcat Quantenkaskadenlaser von Daylight Solutions verwendet, vgl. Kapitel 2.4.2. Im genannten Wellenzahlenbereich entsprechen die bei diesem Gerät möglichen $\Delta\lambda = 0.01 \mu\text{m}$ ca. 3 cm^{-1} . Dies ist auch der Wert, der sich als spektrale Auflösung ergibt. In Abbildung 5.4.1 ist das PMMA-Spektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl rot dargestellt, die einzelnen Messpunkte wurden auf die eingestrahlte Laserleistung P_{ein} normiert und zur besseren Sichtbarkeit mit einer durchgezogenen Linie verbunden. Daneben ist auch ein Spektrum dargestellt, das aus der Position des Platinkontakts oberhalb der Pt / CoFeB-Sandwichschicht extrahiert wurde, die Punkte sind mittels gestrichelter Linie verbunden. Das Pt-Spektrum weist in diesem Bereich einen flachen spektralen Verlauf auf und beeinflusst somit das PMMA-Spektrum nicht. Der Verlauf der

detektierten Thermospannung V_{Det} folgt eng dem der Wärmeleistung P_H , der sich aus Gleichung 5.2.2 als proportional zur dielektrischen Leitfähigkeit $\varepsilon(\omega)$ ergibt. Zum Vergleich des Verlaufs ist in Abbildung 5.4.1 in schwarz ein Literaturspektrum [83] gezeigt, das den berechneten Imaginärteil von ε im Bereich der C=O-Streckschwingung abdeckt. Die erzeugte Wärme P_H kann somit auf die Spannung V_{Det} zurückgeführt werden, die nach Absorption der Infrarotstrahlung erzeugt wird. Als Vergleich mit experimentellen Ergebnissen wird ein Punktspektrum verwendet, bei dem als Strahlungsquelle breitbandige Synchrotronstrahlung und das Michelson-Interferometer des SNOM verwendet wurde, vgl. Kapitel 3.1.2. Als Detektor wurde hierzu ein MCT-Detektor verwendet, d.h. durch Nahfeldwechselwirkung erzeugte Strahlung wird ins Fernfeld geleitet. Dort wird das Signal detektiert und das Fernfeldsignal nach Demodulation mit der zweiten Harmonischen der Schwingungsfrequenz Ω der AFM-Spitze vom Nahfeldsignal getrennt. Der Phasenanteil ϕ_2 wird in Abbildung 5.4.1 in blau gezeigt. Das mittels breitbandiger Synchrotronstrahlung aufgenommene Spektrum zeigt deutlich weniger Rauschen, jedoch auch eine Peakverschiebung des Maximums, wie bereits aus der Literatur bekannt [44, 84].

Die Gegenüberstellung der Spektren von unbehandeltem und quervernetztem PMMA ist in Abbildung 5.4.2 gezeigt.

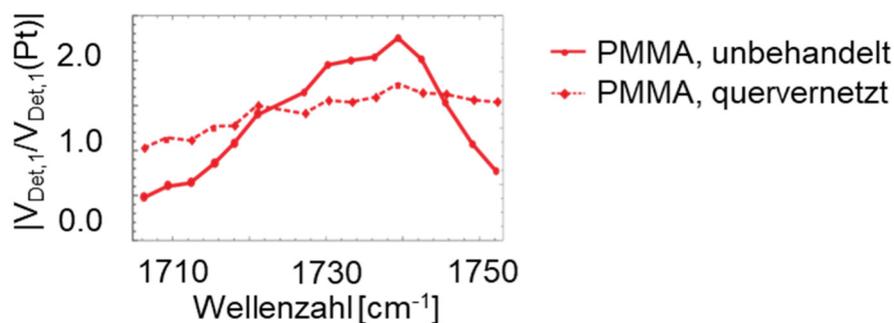


Abbildung 5.4.2: Thermoelektrische nano-Spektroskopie. Spektrum von unbehandeltem PMMA (durchgezogene Kurve) und quervernetztem PMMA (gestrichelt), jeweils normiert auf Platin.

Hier wurden die detektierten Spannungswerte V_{Det} auf das Signal von Platin normiert. Beim unbehandelten Polymer ist wiederum die Bande der C=O-Streckschwingung auszumachen, durch die Normierung auf $V_{Det,Pt}$ tritt jedoch die oben erwähnte Peakverschiebung auf. Im Spektrum des quervernetzten PMMA wird kein Signal zwischen 1710 und 1750 cm^{-1} beobachtet, es zeigt aufgrund der Abwesenheit der funktionellen Gruppe in der Seitenkette einen flachen spektralen Verlauf. Dies deckt sich mit den Mikroskopiebildern auf der jeweils rechten Seite von Abbildung 5.3.1 (b und c). Die Spannungswerte für quervernetztes PMMA sind größer als die der in Abbildung 5.4.1

aufgetragenen, dies ließe sich durch die geringere Dicke dieser Polymerschicht erklären. Die Spitze befindet sich somit in geringerem Abstand zur Schicht mit dem Platinkontakt, und da die Erzeugung von Wärme hauptsächlich an der Polymeroberfläche stattfindet, scheint es plausibel, dass ein größeres Signal der erzeugten Thermospannung gemessen wird [74].

Mit der beschriebenen Aufnahmemethode von spektroskopischen Daten, also der Extraktion von Intensitäten aus Ortskoordinaten von Rastermikroskopieaufnahmen, ist auch die räumliche Zuordnung von Spektren möglich. In Abbildung 5.4.3 wird anhand einer Topographie-Aufnahme gezeigt, wie ein Linescan erstellt werden kann.

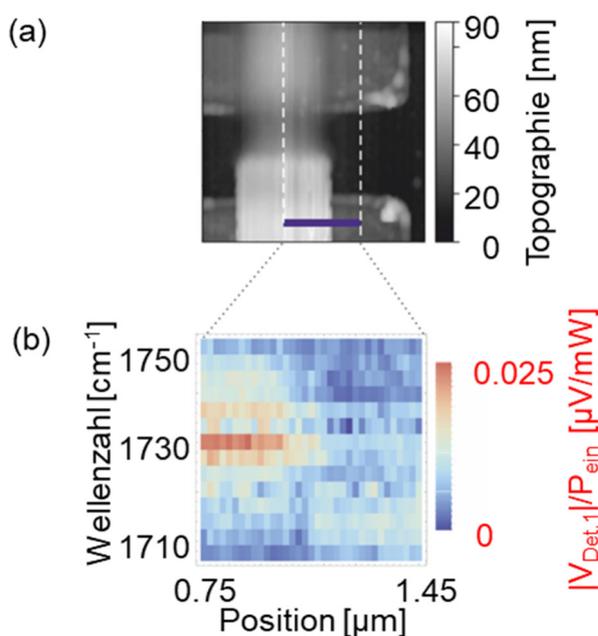


Abbildung 5.4.3: Spektraler Linescan über eine PMMA-Kante. Topographie des Sensors (a), Länge des violetten Balkens: $0.7 \mu\text{m}$. 2D-Darstellung der Spektren (b) entlang des Balkens in (a). Die Intensität der auf die einfallende Laserleistung normierten Thermospannung ist durch den Farbverlauf gekennzeichnet.

In Abbildung 5.4.3 (a) ist ein $0.7 \mu\text{m}$ langer Balken eingezeichnet, der von einer Stelle mit unbehandeltem PMMA auf den Platin-Kontakt verläuft. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 5.4.2 (b) als Farbverlauf enthalten: An jeder der Positionen von $0.75 \mu\text{m}$ bis $1.45 \mu\text{m}$, also von PMMA bis auf den Platin-Kontakt, wurde die Thermospannung V_{Det} nach Normierung auf die einfallende Laserleistung P_{ein} farbig eingezeichnet. Wie in den in Abbildung 5.4.1 gezeigten Punktspektren wird bei der eingestrahnten Wellenzahl von 1730 cm^{-1} die C=O-Streckschwingung der Seitenkette des Polymers resonant angeregt und ist als größte Intensität in diesem Wellenzahlenbereich zu erkennen. Beim Übergang von PMMA zu Pt, also etwa an Position $1.1 \mu\text{m}$ in Abbildung 5.4.3 (b), verschwindet diese Bande. Dass bei den Spektren auf Platin keine

Bande zu erkennen ist, steht ebenfalls in Übereinstimmung mit Abbildung 5.4.1, dort ist $V_{Det,Pt}$ gepunktet dargestellt.

Zur Abschätzung der räumlichen Auflösung wird dieser Übergang von PMMA zu Pt verwendet. In Abbildung 5.4.4 ist dazu der Verlauf des Topographiesignals gezeigt, wie er sich beim Verfahren von $0.75\ \mu\text{m}$ bis $1.45\ \mu\text{m}$ ergibt und eine scharfe Kante bei $1.1\ \mu\text{m}$ aufweist [74]. Dargestellt ist V_{Det} bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1730\ \text{cm}^{-1}$ des Quantenkaskadenlasers.

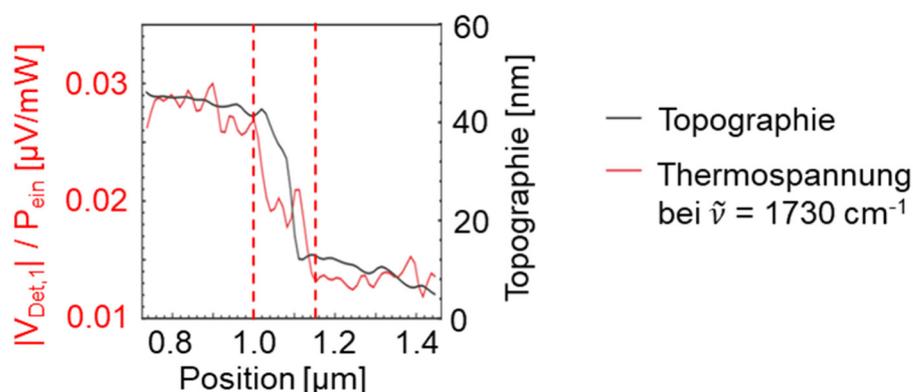


Abbildung 5.4.4: Räumliches Auflösungsvermögen. AFM-Topographie des Linescans (schwarz) und extrahierte Thermospannung V_{Det} (rot). Die x-Positionen von 0.75 bis $1.45\ \mu\text{m}$ entsprechen denen in Abbildung 5.4.3.

Das Signal der detektierten Thermospannung V_{Det} ist dem Topographiesignal überlagert und zeigt, dass das Signal der Carbonylbande verschwindet, sobald die Spitze sich nicht mehr oberhalb des Polymers befindet. Zwischen den Positionen $1.0\ \mu\text{m}$ und $1.15\ \mu\text{m}$, markiert mit gestrichelten roten Linien, ist ein Absinken der Intensität zu beobachten, sodass diese $150\ \text{nm}$ als die räumliche Auflösung angesehen werden können. Dies ist deutlich geringer als die typischerweise beschriebenen $20\ \text{nm}$ [85] für s-SNOM im mittleren Infrarotbereich. Es ist jedoch zu beachten, dass der verwendete thermoelektrische Sensor nicht speziell dafür ausgeführt wurde, räumliche Auflösung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wären schärfere Bruchkanten an verschiedenen Materialsystemen oder Verunreinigungen geeigneter [3]. Eine Simulation des Sensors mit einer scharfen Materialgrenze [74] liefert als erreichbare Auflösung ca. $60\ \text{nm}$ und deutet darauf hin, dass nur der Radius der AFM-Spitze für diese ausschlaggebend ist.

Somit liefert die hier vorgestellte Methode der thermoelektrischen Detektion vergleichbare Ergebnisse wie konventionelle Streulicht-Nahfeldmikroskopie, jedoch mit dem Vorteil, keinen externen Detektor zu benötigen. Da die Detektion des IR-Signals auf dem Material selbst erfolgt, wäre als Bezeichnung für diese Methode „Chip-Detektion“ denkbar.

6 Steigerungen der Empfindlichkeit durch probenspezifische Optimierungen

6.1 Einleitung

Im Gegensatz zu den technisch-instrumentellen Methoden zur Steigerung der Empfindlichkeit von s-SNOM Messungen, wie im vorausgehenden Kapitel beschrieben, gibt es auch Möglichkeiten, die zu untersuchende Probe selbst zu optimieren. Die in diesem Kapitel beschriebenen Methoden beruhen auf der Ausnutzung von Polaritonen, die gezielt in der Probe erzeugt werden. Polaritonen, erstmals Anfang der 1950er Jahre beschrieben [86, 87], sind Quasiteilchen, die durch die Wechselwirkung von Photonen, also Licht, mit angeregten Zuständen entstehen. Diese angeregten Zustände können z.B. Phononen, d.h. Gitterschwingungen eines Festkörpers, oder Plasmonen, d.h. Variationen der Ladungsträgerdichte, sein [88]. Beim Auftreten dieser Wechselwirkung an einer Materialoberfläche werden diese als Oberflächenplasmonenpolaritonen (SPP von engl. surface plasmon polaritons) bezeichnet. Da die optische Nahfeldmikroskopie eine oberflächenempfindliche Analysemethode darstellt, scheint es plausibel, für nanospektroskopische Untersuchungen an einer Probenoberfläche SPP zu verwenden.

Zunächst wird anhand einer Kopplung von Plasmonen des 2D-Metall-Chalkogenids Molybdändisulfid MoS_2 an Phononen des Substrats Siliciumdioxid SiO_2 ein Plasmon spektroskopisch nachgewiesen, dessen Plasmafrequenz ansonsten außerhalb des detektierbaren Spektralbereiches und somit nicht zugänglich wäre. Der Spektralbereich hängt vom verwendeten Detektor ab und erstreckt sich je nach Modell zwischen ca. 3300 und 450 cm^{-1} [39, 89]. Anschließend werden bei einem Probensystem der beiden Perovskite Strontiumtitanat SrTiO_3 und Lanthanaluminat LaAlO_3 Phononen des Substrats SrTiO_3 durch die Anwesenheit verschiedener Schichten LaAlO_3 detektiert. Hier kann anhand des Einflusses, den schon wenige Schichten LaAlO_3 auf das Spektrum der Phononen haben, auf die Schichtdicke geschlossen werden. Durch unterschiedliche Terminierung an der $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ -Grenzfläche kann auf die Anwesenheit eines 2D-Elektronengases geschlossen werden.

Zuletzt wird eine organische Monolage, bestehend aus einem Phospholipid und einem Biotensid, beschrieben. Bei Verwendung von Graphen als Substrat für diese Monolage und Anregung mit geeigneten Lichtquellen können Plasmonen angeregt, dadurch eine Kontrastverstärkung bei der Nahfeldmikroskopie erzielt sowie nano-FTIR-spektroskopisch eine Phasenseparation zwischen Lipid und Tensid erzeugt werden. Die in diesem Zusammenhang verwendete Methode wird als Plasmonen-Interferometrie bezeichnet [90].

Allen drei in diesem Kapitel beschriebenen Methoden ist gemein, dass eine nur schwierig zu detektierende Schwingung des Probensystems an eine einfacher zu messende Eigenschaft des Substrats gekoppelt und dadurch erst zugänglich wird.

6.2 MoS₂ auf SiO₂

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie molekulare Schwingungen des zweidimensionalen Halbleitermaterials Molybdändisulfid, MoS₂, untersucht wurden. MoS₂ ist in seinen makroskopischen Eigenschaften dem Graphit ähnlich. Aufgrund seiner Schichtstruktur und der daraus resultierenden leichten Spaltbarkeit wird es ebenso wie Graphit als Schmiermittel verwendet [53]. Die leichte Spaltbarkeit ist daraus zu erklären, dass zwar zwischen Metall und Chalkogenid eine kovalente Bindung besteht, jedoch die Sulfidionen zwischen den Schichten nur von Van-der-Waals-Kräften zusammen gehalten werden [91]. Die Dicke des Materials kann durch Abblätterung (engl. exfoliation) bis auf eine Monolage, im Folgenden als 1L bezeichnet, verringert werden, analog zu Graphen, wo dies seit 2004 mit der Scotch-Tape-Methode getan wird [92] und welches als nur eine Atomlage Graphit angesehen werden kann. Eine Monolage MoS₂ besteht aus einer Schicht Mo⁴⁺-Ionen, die in einer Ebene in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. In jeweils einer Ebene darüber und darunter befinden sich S²⁻-Ionen, sodass sich eine trigonal-prismatische Anordnung mit der Symmetrie D_{3h} um jedes Metallion ergibt, also kein Inversionszentrum vorliegt. In Bilagen-MoS₂, weiteren dünnen Schichten mit einer geraden Anzahl Lagen S-Mo-S und makroskopischen Mengen (Bulk) MoS₂, ist demgegenüber ein Inversionszentrum vorhanden [93] und es liegt D_{6h}-Symmetrie vor [94]. Im Unterschied zu Graphen besitzt MoS₂ eine direkte Bandlücke von ca. 1.87 eV [95, 96] und ist in der Monolage ein direkter Halbleiter [93]. Im Volumen (engl. auch als „bulk“ bezeichnet) hingegen beträgt die Bandlücke nur 1.3 eV [97] und MoS₂ ist hier ein indirekter Halbleiter.

Das in dieser Arbeit untersuchte MoS₂ wurde per chemischer Abscheidung aus der Gasphase (CVD von engl. Chemical Vapor Deposition) hergestellt. Dabei wird in einem Ofen Molybdän-(VI)-oxid mittels Schwefeldampf aus einem Stickstoffstrom reduziert. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen [98, 99] entsteht monolagiges MoS₂ auf einem bereitgestellten Substrat in Form von zweidimensionalen Kristallen. Als Substrat wurde Silizium verwendet, auf dem sich eine 300 nm dicke SiO₂-Schicht befindet. Die molekulare dreizählige Symmetrie des MoS₂ lässt sich bereits unter dem Lichtmikroskop anhand von Kristallen der Form gleichseitiger Dreiecke auf dem Substrat erkennen; anhand der Kantenform kann zwischen Terminierung der Kristalle mit Molybdän bzw. Schwefel unterschieden werden [100].

Zur Beurteilung der Dicke von MoS₂ wird oft eine Schwingung bei 408 cm⁻¹ verwendet, die im Volumen nicht [101, 102] bzw. nur schwach [103] auftritt. Jedoch ist diese Wellenzahl außerhalb des Detektionsbereichs des hier verwendeten MCT-Detektors, welcher einen Wellenlängenbereich von ca. 2 bis 13.5 µm abdeckt, also ca. 5000 bis 740 cm⁻¹. Außerdem ist die genannte A_{1g}-Bande Raman-aktiv [104, 105] und

somit nicht geeignet, mittels IR-Spektroskopie detektiert zu werden. Im 1L-MoS₂ tritt die IR-aktive Bande mit der höchsten Schwingungsfrequenz bei einer Wellenzahl von 476 cm⁻¹ auf [94] und gehört zur irreduziblen Darstellung A₂^{''}. Sie liegt somit ebenfalls außerhalb des Detektionsbereichs des MCT-Detektors. Im Volumen- und 2L-MoS₂ entspricht diese Schwingung der Darstellung A_{2u} und tritt als IR-aktive Bande bei 470 cm⁻¹ auf [105]. Eine sehr empfindliche Methode zur Unterscheidung von 1L und 2L-MoS₂ besteht gemäß Mak et al. [95] in der Photolumineszenz-Spektroskopie. Die Peakposition bei 1.9 eV hat im Fall einer Monolage eine um zwei Größenordnungen höhere Intensität als die einer Bilage. Dagegen tritt im Photolumineszenz-Spektrum der Bilage ein weiteres Signal auf, das der indirekten Bandlücke zugeordnet werden kann [102, 104]. Zur Untersuchung mittels s-SNOM müssen andere Methoden angewendet werden, jedoch scheint die mittels AFM direkt bestimmbare Dicke einer MoS₂-Schicht hierzu als erster Schritt ideal. In Abbildung 6.2.1 ist eine AFM-Aufnahme der Topographie eines MoS₂-Kristalls gezeigt.

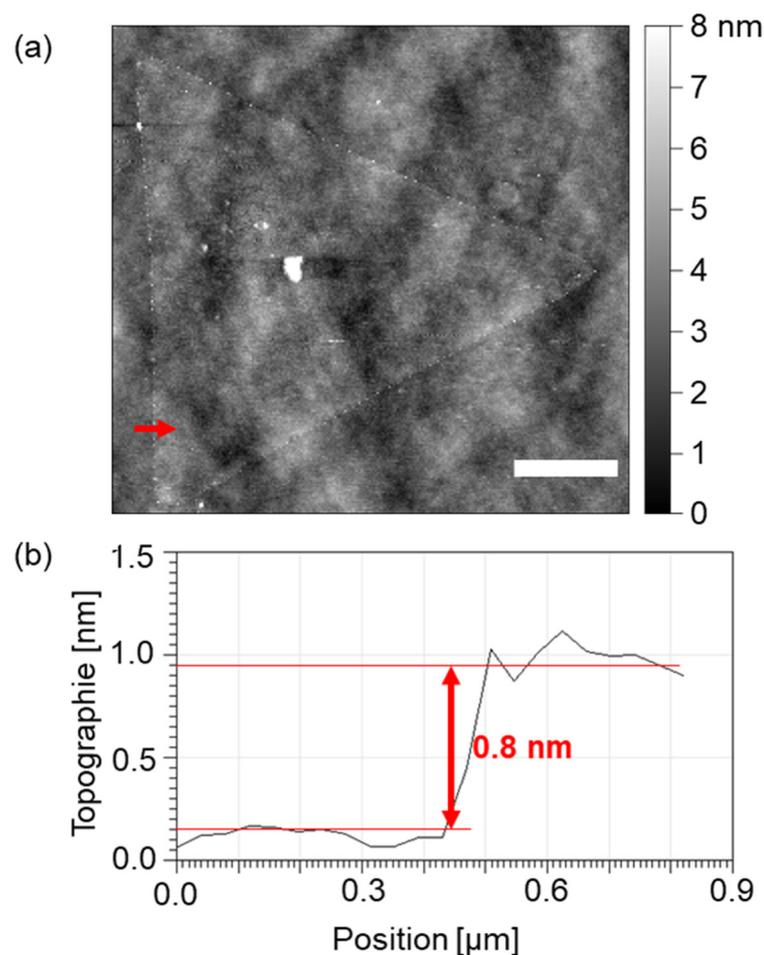


Abbildung 6.2.1: Bestimmung der Schichtdicke eines MoS₂-Kristalls. (a) AFM-Topographie, die Länge des Maßstabsbalkens beträgt 2 µm. (b) Profil entlang des in (a) rot eingezeichneten Pfeils. Die Kanten des MoS₂-Kristalls sind im AFM-Bild anhand von Körnern des Edukts MoO₃ zu erkennen.

Darin ist in Abbildung 6.2.1 (a) eine Position markiert, die eine typische Stelle an einer Kante eines Kristalls markiert. Die Kanten sind in der AFM-Aufnahme zu erkennen, weil sich an diesen noch nicht umgesetztes Edukt, also MoO_3 , befindet. Die auf diesem Wege bestimmte Dicke von 1L- MoS_2 beträgt 0.8 nm. Dies ist etwas größer als der Literaturwert von 0.615 nm [106] für den Abstand zweier Schichten im Volumen des Kristalls, stimmt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen [99] mit dem experimentell ermittelten Wert anderer AFM-Aufnahmen überein [96, 107, 108]. Es ist zu beachten, dass die Bestimmung von Schichtdicken mittels AFM im Tapping-Modus Abweichungen gegenüber anderen Aufnahmearten verursacht. Nemes-Incze et al. berichten dies für Graphen [109], und Berweger et al. weisen im Rahmen von Untersuchungen an Lipid-Bilagen darauf hin, dass die Rasterkraftmikroskopie im Kontakt-Modus gegenüber dem Tapping-Modus feinere Details abbilden kann [110]. Für die SNOM-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wird der Tapping-Modus benötigt, weil die Tapping-Frequenz für die Demodulierung des Signals und anschließende Trennung von Fern- und Nahfeldsignal notwendig ist.

Da, wie beschrieben, die IR-aktiven Banden nicht im Detektionsbereich des verwendeten MCT-Detektors liegen, können diese hier nicht direkt spektroskopisch nachgewiesen werden. Stattdessen wurde der Ansatz verwendet, FTIR-Spektren des Substrats aufzunehmen. SiO_2 verfügt über longitudinale und transversale Phononenbanden, die zugehörigen Schwingungen sind in Abbildung 6.2.2 schematisch als Bewegungen der Gitterionen dargestellt.

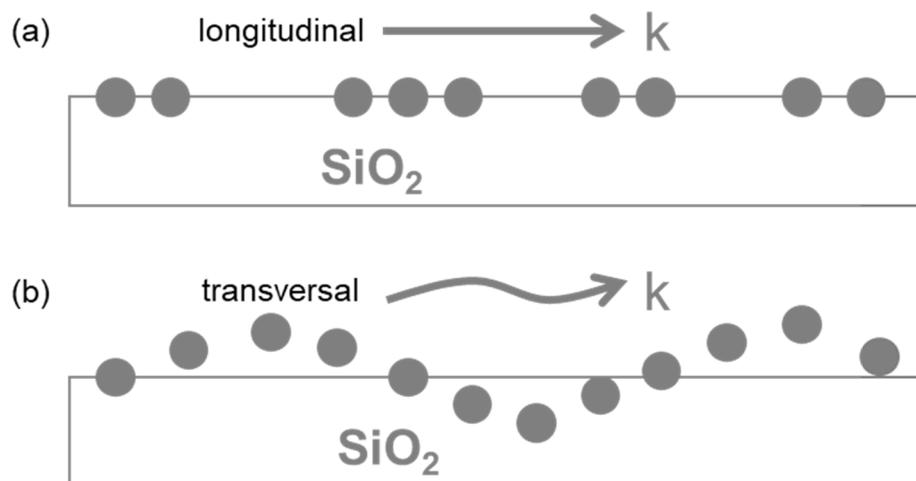


Abbildung 6.2.2: Phononen von SiO_2 . (a) longitudinales Phonon, dessen Schwingung in Ausbreitungsrichtung verläuft, und (b) transversales Phonon, bei dem eine Schwingung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verläuft.

Die genannten Schwingungen treten bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu}_{\text{Ph, long}} = 1132 \text{ cm}^{-1}$ im Fall des longitudinalen und $\tilde{\nu}_{\text{Ph, trans}} = 794 \text{ cm}^{-1}$ im Fall des transversalen Phonons auf [99]. Vergleichbare Werte für diese Schwingungsbanden, gemessen mittels s-SNOM,

werden auch in der Literatur erwähnt, z.B. bei Wagner et al. [111], dort jedoch wurde eine Laserquelle eingesetzt. Keilmann und Basov berichten auch über eine Kopplung des SiO_2 -Phonons mit Plasmonen des Graphens [112]. In MoS_2 können auch Plasmonen, also Oszillationen der Ladungsträgerdichte, auftreten. In Abbildung 6.2.3 sind schematisch diese Plasmonen für 1L- (a) und 2L- MoS_2 (b) dargestellt.

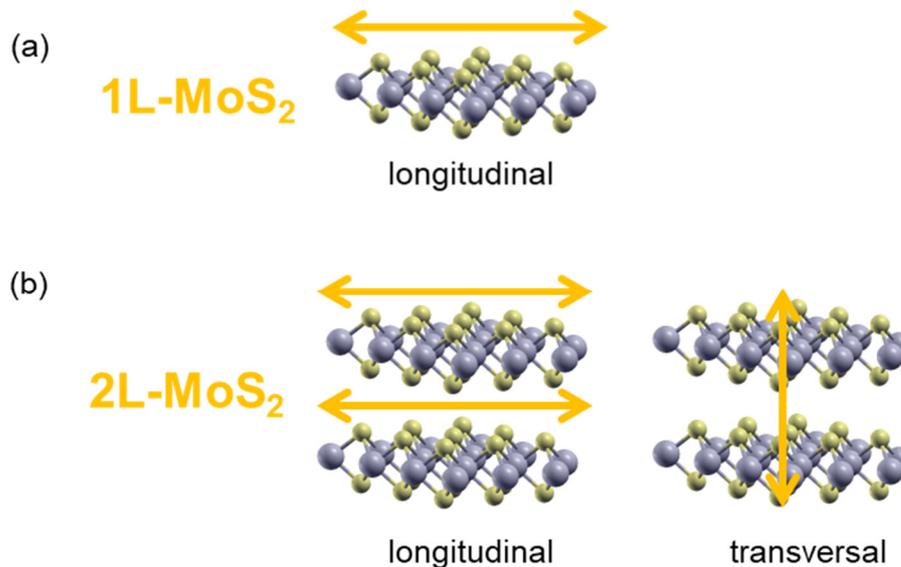


Abbildung 6.2.3: MoS_2 -Plasmonen. (a) für eine Monolage MoS_2 (1L) und (b) für eine Bilage MoS_2 (2L). Beim 2L- MoS_2 ist neben dem longitudinalen Plasmon auch ein transversales Plasmon möglich, bei dem die Variation der Ladungsträgerdichte out-of-plane erfolgt.

In Fall einer Monolage tritt nur das longitudinale Plasmon auf. Das Verhalten der Plasmonen im MoS_2 lässt sich anschaulich als 2D-Elektronengas beschreiben [113]. Beim Bilagen- MoS_2 sind, wie in Abbildung 6.2.3 (b) gezeigt, zwei Schwingungen möglich, eine longitudinale und eine transversale. Die möglichen Kopplungen von Phononen und Plasmonen werden später behandelt, zunächst werden die gemessenen nano-FTIR-Spektren gezeigt.

Die Auswahl der Positionen für Punktspektren ist in Abbildung 6.2.4 gezeigt, wobei es sich um eine Topographieaufnahme der Probe handelt. Der Höhenunterschied zwischen den einzelnen Lagen ist nur schwierig auszumachen, jedoch sind die Umrisse der Kristalle, wie bereits beschrieben, deutlich anhand der Überreste des Edukts MoO_3 zu erkennen, welches an den Kristallrändern einige Nanometer hervorsteht. Mit den Positionen A und B wurden jeweils Stellen auf MoS_2 ausgewählt, die sich relativ nah an den Rändern befinden, weil sich herausgestellt hat, dass bei einigen Kristallen mehrere Schichten übereinander wachsen. Da sich die Kristallisationskeime in der Mitte der

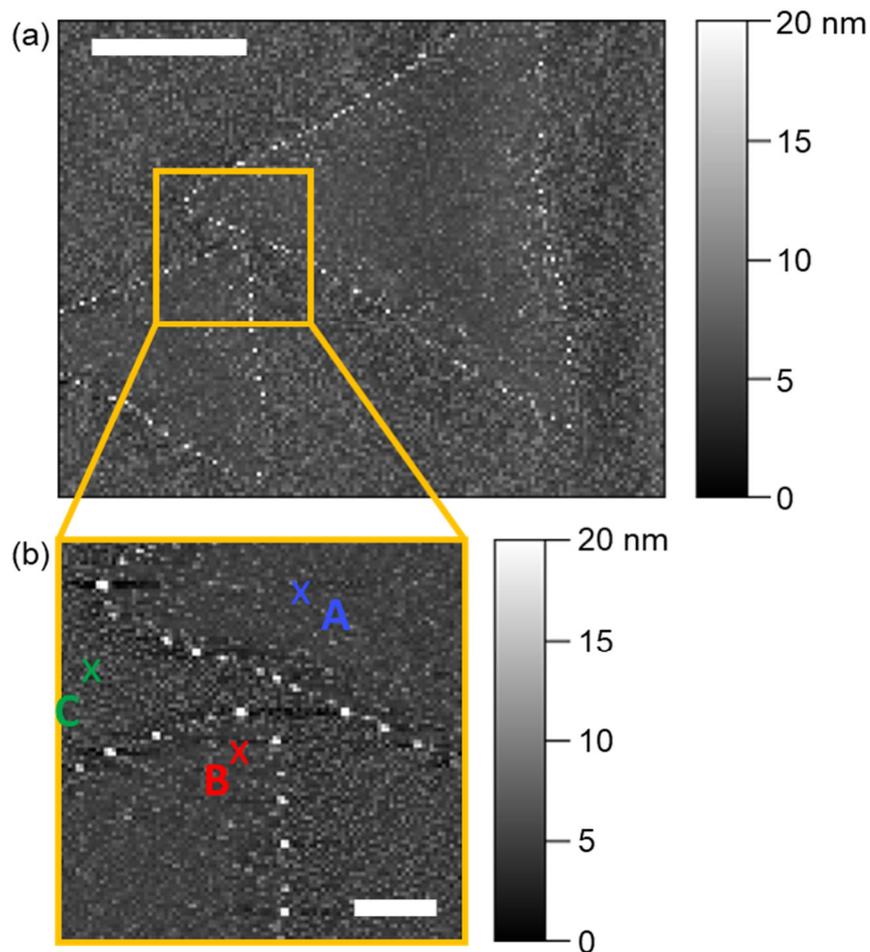


Abbildung 6.2.4: AFM-Aufnahmen von MoS₂ auf SiO₂. **(a)** Bild zweier Kristalle auf dem Substrat, die Länge des Maßstabsbalkens beträgt 5 µm, die laterale Auflösung beträgt 133 nm/Pixel. **(b)** Höheraufgelöste Aufnahme mit Markierung der Positionen von 2L-MoS₂ (A), 1L-MoS₂ (B) und des Substrats SiO₂ (C). Die Länge des Maßstabsbalkens beträgt 1 µm, die laterale Auflösung beträgt 50 nm/Pixel.

Dreiecke befinden, ist davon auszugehen, dass an den Rändern nur eine geringe Zahl an Schichten übereinander gewachsen sind, hier also 1L- und 2L-MoS₂ zu finden ist. Für die Aufnahme von Punktspektren auf den beschriebenen Positionen wurde breitbandige Synchrotronstrahlung aus dem IR-Strahlrohr des Elektronenspeicherrings MLS verwendet. Als Verfahrensweg des Interferometers wurden 800 µm eingestellt, der Abstand der Messpunkte beträgt somit 6.25 cm⁻¹. Die nach der Fouriertransformation der Interferogramme erhaltenen Spektren sind auf den Ringstrom während der jeweiligen Messung normiert und in Abbildung 6.2.5 dargestellt.

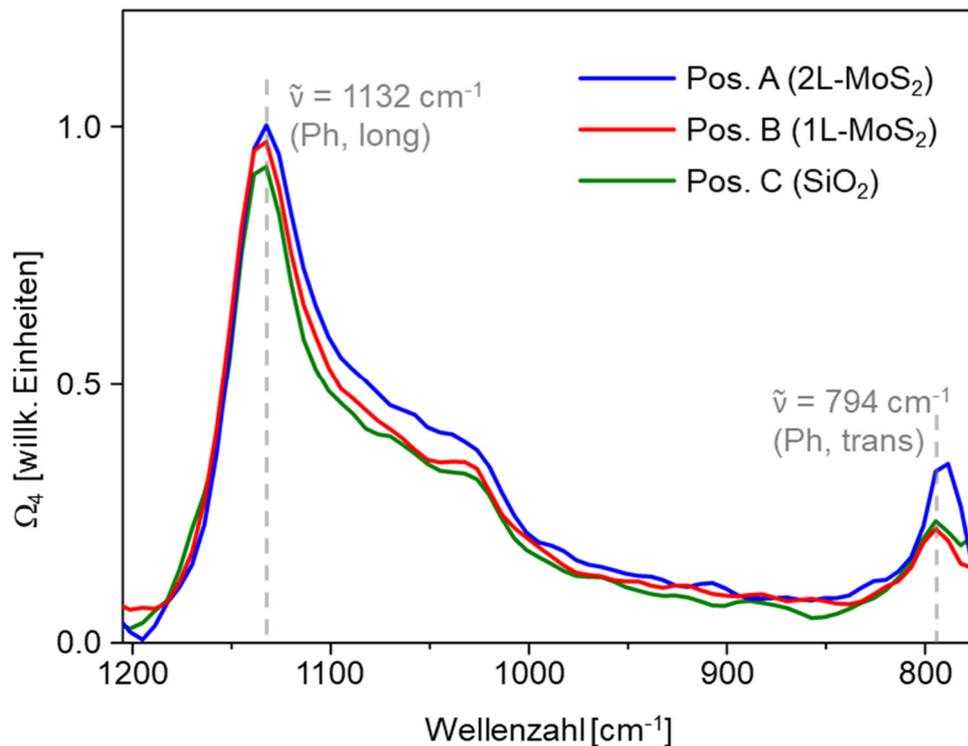


Abbildung 6.2.5: nano-FTIR-Spektren auf den in Abbildung 6.2.4 markierten Positionen. Dargestellt ist das Amplitudensignal, das mit der vierten Harmonischen der Spitzenfrequenz demoduliert und auf ein Referenzsignal von Silizium normiert wurde. Die Spektren sind zusätzlich auf den Ringstrom des Speicherrings während der Messung normiert [99]. Markiert sind die Schwingungen der longitudinalen und transversalen Phononen bei 1132 bzw. 794 cm^{-1} , bezeichnet als „Ph, long“ bzw. „Ph, trans“.

Dabei handelt es sich jeweils um den Mittelwert zweier Durchläufe des Interferometers, die Integrationszeit pro Pixel liegt bei 98 ms. Nicht gezeigt ist die Referenzaufnahme, hier wurde als spektral flaches Material Silizium verwendet und die auf den Positionen A, B und C gemessenen Signale auf das Referenzsignal normiert [99].

Anhand der nano-FTIR-Spektren ist ein Einfluss der MoS_2 -Schichten auf das Substrat zu erkennen. Am deutlichsten ausgeprägt ist in allen drei Spektren die Bande bei 1132 cm^{-1} , welche der longitudinalen Phononenschwingung zuzuordnen ist, vgl. Abbildung 6.2.2. Die blau und rot eingefärbten Kurven, die den Positionen A und B entsprechen, zeigen bei dieser Wellenzahl jeweils eine leichte Erhöhung der Intensität gegenüber dem Peak des reinen Substrats. Dessen Kurve ist in grün eingefärbt und resultiert aus einer Aufnahme, bei der die AFM-Spitze auf Position C gehalten wurde. Daneben ist bei $\tilde{\nu} = 794 \text{ cm}^{-1}$ die Phononenbande der transversalen Schwingung zu sehen. Diese wird auf allen drei Positionen detektiert, jedoch mit geringerer Intensität als die bei 1132 cm^{-1} . Im Fall der Position A ist eine Steigerung der Signalintensität um ca. 50% gegenüber derjenigen von Position C festzustellen, einhergehend mit einer

Peakverschiebung zu geringeren Wellenzahlen. Das Maximum der Kurve liegt bei 788 cm^{-1} , es ist also gegenüber dem Substrat um 6 cm^{-1} rotverschoben. Um diese beiden Effekte – Intensitätssteigerung der Schwingung des longitudinalen und Peakverschiebung des transversalen Phonons – zu erklären, wurde eine Modellierung des SNOM-Signals durchgeführt. Hierzu wurde die Punkt-Dipol-Näherung [17] verwendet, für Details der verwendeten Parameter siehe [99], das Modell ist in Kapitel 2.2.2 ausführlicher beschrieben. Ausschlaggebend für die Simulation des SNOM-Streusignals ist das Produkt $s_n e^{i\varphi n}$ mit s = Amplitude, φ = Phase und n = Harmonische (also 1, 2, 3, 4, ...), welches sich gemäß Gleichung 6.2.1 berechnen lässt.

$$\int_0^{2\pi} \frac{e^{in\phi}}{1 - G(b + \Delta z(1 - \cos \phi), \omega) a^3} d\phi. \quad \text{Gl. 6.2.1}$$

Dabei sind a der Spitzenradius, b der minimale Abstand zwischen Spitze und Probe, ω die Schwingungsfrequenz, Δz die Schwingungsamplitude der Spitze, a^3 die Polarisierbarkeit und G eine Funktion zur Kopplung von Spitze und Probe. G wiederum ist gegeben durch Gleichung 6.2.2

$$G(z_d, \omega) = \int_0^{\infty} q^2 e^{-2q\omega z_d} r_p(q, \omega) dq \quad \text{Gl. 6.2.2}$$

und abhängig vom Abstand z_d zwischen Spitze und Probe, sowie vom Reflexionskoeffizienten r_p und der Impulskomponente q . Der Reflexionskoeffizient r_p ist frequenz- und impulsabhängig und lässt sich durch Gleichung 6.2.3 beschreiben.

$$r_p(q, \omega) = \frac{\varepsilon_1 k_0 - \varepsilon_0 k_1 + \frac{4\pi k_0 k_1 \sigma}{\omega}}{\varepsilon_1 k_0 + \varepsilon_0 k_1 + \frac{4\pi k_0 k_1 \sigma}{\omega}} \quad \text{Gl. 6.2.3}$$

Dabei sind ε_0 und ε_1 die dielektrischen Konstanten von Vakuum bzw. SiO_2 , σ die Leitfähigkeit von MoS_2 entlang einer Schicht, also in-plane, und q die entsprechende Impulskomponente in der Ebene. k_1 bzw. k_0 sind die out-of-plane-Impulskomponenten in SiO_2 bzw. Vakuum und lassen sich durch

$$k_{0,1} = \sqrt{\varepsilon_{0,1} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - q^2} \quad \text{Gl. 6.2.4}$$

beschreiben, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. Es zeigt sich, dass die Oberflächenphononen von SiO_2 und MoS_2 sehr verschiedene Energien haben [99, 114], keine Hybridisierung der Schwingungen zu erwarten ist und auch in den simulierten Spektren keine große Peakverschiebung auftritt.

In Abbildung 6.2.6 sind die simulierten Spektren der vierten Harmonischen des s-SNOM Signals gezeigt und weisen eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren auf. Wie zu erwarten, treten keine starken Verschiebungen der beiden Banden um 1130 und 790 cm^{-1} durch den Einfluss von 1L- und 2L- MoS_2 auf. Die Verstärkung

des Signals der longitudinalen Phononenbande wird reproduziert, ebenso die leichte Rotverschiebung und deutliche Intensitätserhöhung der transversalen Bande durch die Bilage. Das gemessene Signal ist nur bis zu einer Wellenzahl von 770 cm^{-1} aufgetragen, dies liegt an der begrenzten Empfindlichkeit des MCT-Detektors bei geringeren Wellenzahlen und dem dann auftretenden starken Rauschen. Dieser Effekt kommt durch die Normierung auf eine Referenzmessung zustande und zeigt sich erwartungsgemäß nicht in der Simulation. Die Schulter des experimentellen Spektrums bei ca. 1025 cm^{-1} erscheint nicht im simulierten Spektrum, dies ist vermutlich der Vereinfachung durch das Punkt-Dipol Modell zuzuschreiben.

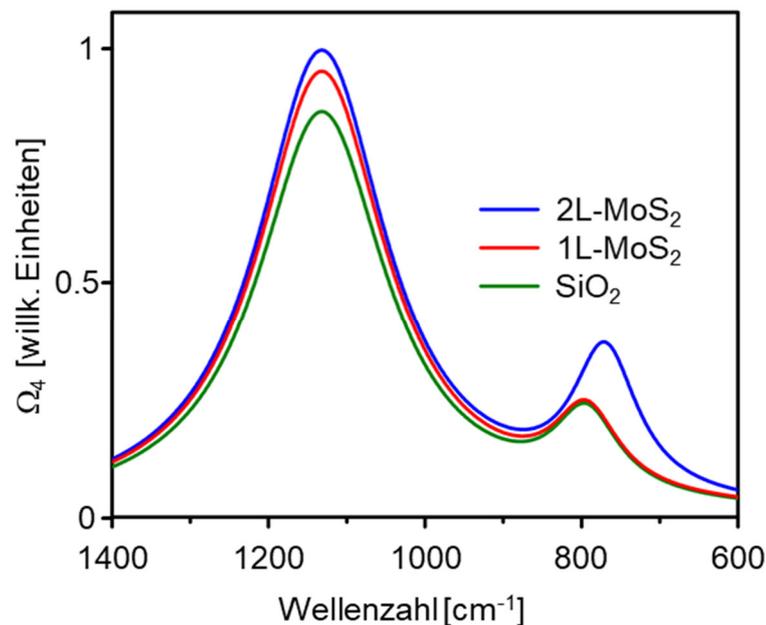


Abbildung 6.2.6: Simulation der Phononenbanden des reinen Substrates SiO_2 (grün), mit einer Monolage MoS_2 (rot) sowie einer Bilage MoS_2 (blau). Alle Spektren sind jeweils auf den Maximalwert von 2L-MoS_2 normiert.

Als Erklärung für die Änderungen der SiO_2 -Phononenschwingungen wird im Folgenden zunächst betrachtet, welchen Einfluss 1L-MoS_2 auf das Substrat hat. Dazu ist in Abbildung 6.2.7 schematisch das longitudinale Plasmon auf der Substratoberfläche gezeigt.

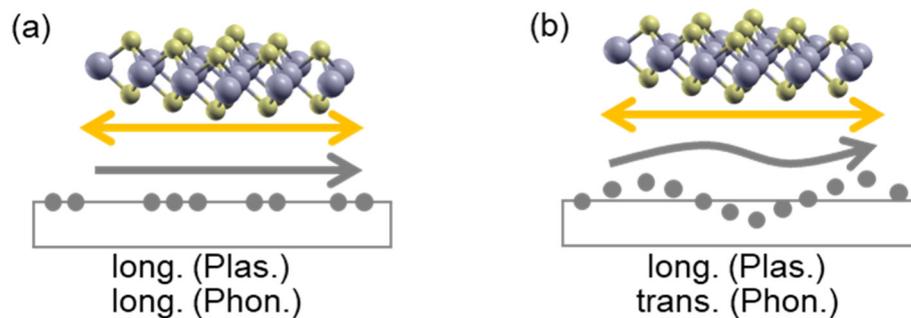


Abbildung 6.2.7: Kopplung von Plasmonen und Phononen bei einer Lage MoS₂ (1L) mit (a) longitudinalem Phonon des SiO₂ und (b) transversalem Phonon des SiO₂.

Im Fall der Kopplung von einem longitudinalen Plasmon und einem longitudinalen Phonon finden beide Schwingungen in derselben Ebene statt, zu sehen in Abbildung 6.2.7 (a). Hieraus kann die leichte Signalerhöhung bei 1132 cm^{-1} für den Fall der Bedeckung von SiO₂ mit 1L-MoS₂ erklärt werden. Dieser Fall ist in den Abbildungen in 6.2.5 und 6.2.6 jeweils durch die rote Kurve dargestellt. Das deutlichste Merkmal in beiden Abbildungen ist jedoch offensichtlich die Signalverschiebung und -erhöhung beim transversalen SiO₂-Phonon durch das 2L-MoS₂. Um dies zu erklären, ist in Abbildung 6.2.8 schematisch die Kopplung von Plasmonen des 2L-MoS₂ an SiO₂-Phononen gezeigt.

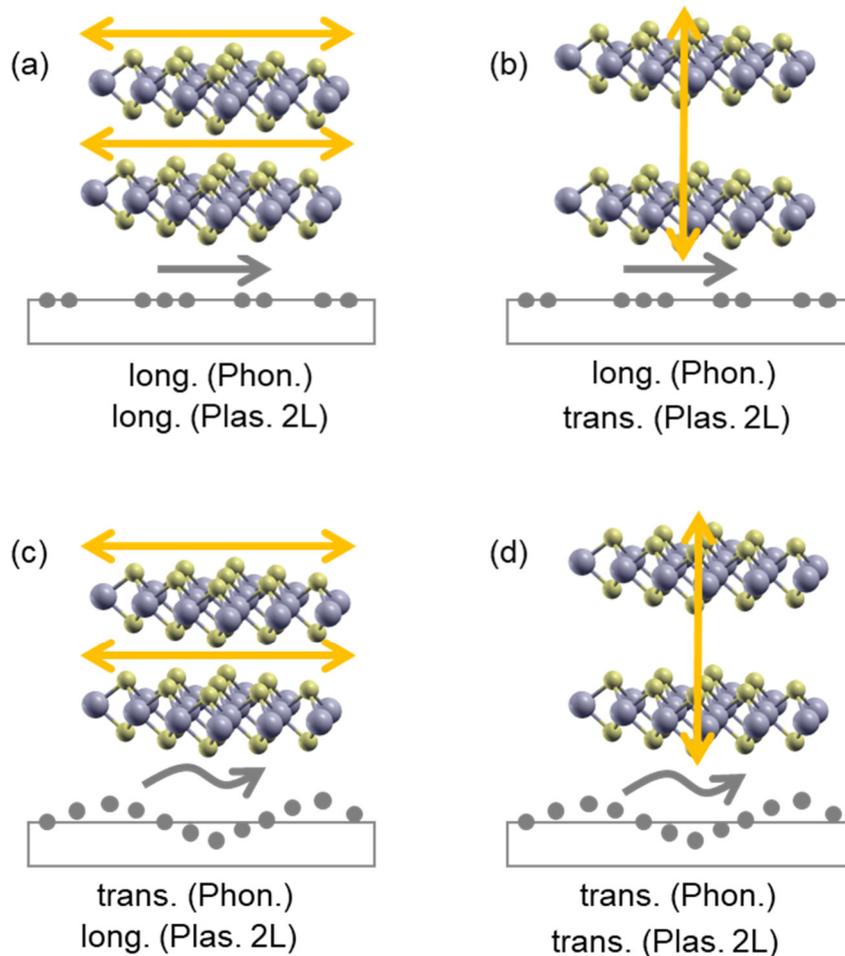


Abbildung 6.2.8: Kopplung von Plasmonen und Phononen für eine Bilage MoS₂ (2L) mit (a) und (b) longitudinalem Phonon des SiO₂ und (c) und (d) transversalem Phonon des SiO₂. Für die Schwingungen der Plasmonen im 2L-MoS₂ wird ebenfalls zwischen dem longitudinalen, (a) und (c), und dem transversalen Fall, (b) und (d) unterschieden.

Die vier möglichen Kopplungen von longitudinalen und transversalen Phononen und Plasmonen sind in Abbildung 6.2.8 (a) bis (d) gezeigt, wobei (c) und (d) für die Betrachtung des SiO₂-Phonons bei 794 cm⁻¹ relevant sind. Im Fall (c) würde eine Kopplung des longitudinalen Plasmons an das transversale Phonon erfolgen, welche jedoch nicht gut zueinander passen, weil sie in unterschiedliche Raumrichtungen orientiert sind. Bei der Kopplung von transversalem Plasmon mit dem transversalen Phonon, also Fall (d) in Abbildung 6.2.8, ist eine besonders geringe räumliche Nähe möglich, denn beide Schwingungen sind out-of-plane orientiert. Es findet also eine starke Kopplung statt und das Phononensignal wird verstärkt, wie in experimentellen und simulierten Daten zu beobachten ist. Die Kopplung an das longitudinale Phonon, deren Schwingung bei 1132 cm⁻¹ auftritt, ist dagegen nur schwach. Beim häufiger betrachteten System Graphen auf SiO₂ ist eben diese Kopplung hingegen deutlich stärker, weil dort Plasmon und Phonon energetisch näher beieinander liegen [115]; die Plasmonenfrequenz

in Graphen beträgt ca. 0.06 eV [112]. Je nach angenommener Ladungsträgerdichte im MoS₂ liegt die Plasmonenfrequenz zwischen 0.01 und 0.001 meV [99], dies ist verursacht durch eine andere Fermienergie der beiden 2D-Materialien und letztlich dadurch, dass es sich bei MoS₂ um einen direkten Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.9 eV handelt. Somit konnte nachgewiesen werden, dass es für eine Kopplung zwischen Oberflächen-Phonon und Plasmonen eines 2D-Materials, anders als bisher vermutet [111], *nicht* notwendig ist, ein Material mit Dirac-Kegel (engl. dirac cone) zu haben, da MoS₂ keinen solchen aufweist [99].

Der direkte Nachweis von MoS₂ ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau nicht möglich, da die Phononenschwingungen des Materials in der Monolage bei Wellenzahlen unterhalb von 500 cm⁻¹ auftreten [103, 116]. Auch eine Erhöhung der Anzahl der Lagen bewirkt keine signifikante Änderung des Energiebereichs der Schwingungen [94]. Als indirekter Nachweis ist jedoch der Einfluss der Plasmonen von 1L- und 2L-MoS₂ auf die Phononenbanden von SiO₂ möglich: Deren Peakverschiebung und Intensitätserhöhung wurde in diesem Unterkapitel anhand von experimentellen und simulierten Spektren gezeigt. Besonders der Einfluss des transversalen Plasmons von 2L-MoS₂ ist dabei mittels s-SNOM deutlich im Infrarotspektrum auszumachen, obwohl dessen Plasmonenfrequenz extrem niederenergetisch ist, im Bereich von 0.001 bis 0.01 meV liegt [99] und somit weit außerhalb des Bereichs von herkömmlicher Infrarotspektroskopie.

6.3 LaAlO₃ auf SrTiO₃

Als weiteres Dünnschichtmaterial werden im Folgenden funktionalisierte Metalloxide betrachtet. Dabei wird die Grenzfläche zwischen Lanthanaluminat (LaAlO₃, LAO) und Strontiumtitanat (SrTiO₃, STO) untersucht, mit STO als Substrat und LAO als gezielt und in definierter Dicke darauf aufgewachsen [117, 118]. An dieser Grenzfläche kann ein 2D-Elektronengas (2DEG) ausgebildet werden, für dessen Untersuchung SNOM als Untersuchungsmethode besonders geeignet ist, da es auch Informationen über vergrabene Schichten und Strukturen im Bereich weniger Nanometer unterhalb einer Probenoberfläche erlaubt [23]. Alternativ könnte das Materialsystem LAO/STO auch mittels Ellipsometrie untersucht werden, da diese ähnlich wie Nahfeldmikroskopie sehr oberflächenempfindlich sein kann; sie kann jedoch das 2DEG nicht nachweisen. s-SNOM mit einer sehr hohen lateralen Auflösung ist auch empfindlich für oberflächenaktive Moden wie Phononenresonanzen, die sich in einem 2DEG ergeben. Im hier betrachteten Fall einer LAO-Schicht, die nur zwischen 0 und 6 nm dick ist, wurde Nahfeldmikroskopie und nano-FTIR-Spektroskopie verwendet. Ein direkter Nachweis der freien Ladungsträger könnte über die Plasmafrequenz ω_p erfolgen, jedoch liegt diese für das Materialsystem LAO/STO außerhalb des Detektionsbereichs des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus [22]. Deswegen werden hier die Spektren von Phononenschwingungen untersucht, deren spektraler Verlauf im s-SNOM von Barnett et al. durch ein weiterentwickeltes Finite-Dipol Modell, vgl. Kapitel 2.2.3, simuliert wurde. Die benötigten dielektrischen Funktionen ϵ von LAO und STO basieren dabei auf Literaturwerten und es ergeben sich Nahfeldresonanzen in der Nähe der Nulldurchgänge des Realteils von ϵ_{LAO} , Details siehe [22]. Die Phononenresonanzen von LAO im Volumen (Bulk) sind im Folgenden als longitudinale und transversale Resonanzen ω_{LO} und ω_{TO} bezeichnet, sie bestimmen den Verlauf von ϵ . Zwei von ihnen sind in einem Wellenzahlenbereich, in dem die experimentell erhaltenen Spektren charakteristische Merkmale für LAO und STO aufweisen.

LAO und STO bilden Perowskitstrukturen der allgemeinen Formel ABX₃, hier mit X = Sauerstoffionen, also ABO₃ und A, B Metallionen. Im Idealfall wird ein kubisches Gitter aus den O²⁻-Ionen und einer Art der Metallionen aufgespannt, während die andere Metallart oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist. Für die Untersuchung des 2DEG in diesem Kapitel ist jedoch eine alternative Betrachtung sinnvoll, nämlich der Aufbau von ABO₃ als AO · BO₂. Dabei wechseln sich die Lagen kontinuierlich ab, was auch für das gezielte Wachstum ausgenutzt wird. Im Fall von LAO bestehen die Schichten aus LaO / AlO₂ / LaO / AlO₂ ... und im Fall von STO aus SrO / TiO₂ / SrO / TiO₂ Da das STO als Substrat verwendet wird, kann nun eine Terminierung aus einer Schicht TiO₂ oder einer Schicht SrO bestehen. Ein wichtiger Unterschied der beiden

Materialien besteht darin, dass die Schichten TiO_2 und SrO jeweils ladungsneutral sind, wohingegen formal LaO als positiv und AlO_2 als negativ geladen angesehen werden können [119]. An der Grenzfläche zwischen STO und LAO kann es nun zur Ausbildung eines Elektronengases kommen, wenn die Substratschicht TiO_2 -terminiert ist, formal auch als $\text{Ti}^{3.5+}(\text{O}^{2-})_2$ bezeichnet [22]. Mittels breitbandiger Synchrotronstrahlung wird der spektrale Bereich zugänglich, in dem man Informationen über die Terminierung an der Grenzfläche LAO/STO erhalten kann.

Frühere Arbeiten haben die Anwesenheit von 2DEG beim Materialsystem LAO/STO bereits mit s-SNOM nachgewiesen [118, 120], an dieser Stelle wird jedoch durch das gezielte Aufwachsen definierter Schichtdicken von LAO eine Einstellung der Zahl der Elementarzellen bzw. einzelner LAO- und STO-Schichten erreicht. Vor jeder spektroskopischen Untersuchung wurde ein Topographiescan durchgeführt, um sicher zu stellen, dass eine Position mit homogener Probenoberfläche für die nano-FTIR-Spektren gewählt wurde. Exemplarisch ist in Abbildung 6.3.1 ein solcher Scan für die Probe mit acht Elementarzellen LAO gezeigt. Darin ebenfalls zu erkennen ist die charakteristische Terrassenstruktur des Substrates STO [119].

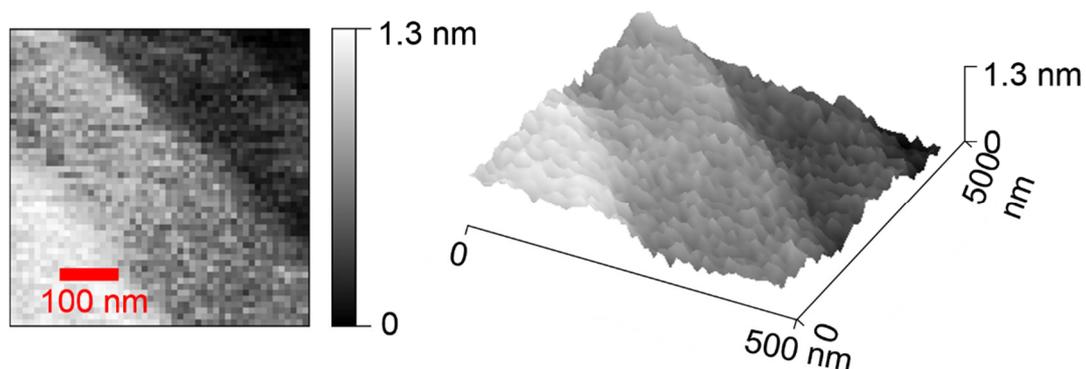


Abbildung 6.3.1: 2D-scan von 8 Elementarzellen LaAlO_3 auf SrTiO_3 . Links: Topographie, rechts: 3D-Ansicht mit terrassenförmiger Oberflächenstruktur des Substrates.

Modellierungen weisen auf die Anwesenheit mehrerer Nahfeldresonanzen im Wellenzahlenbereich von 700 cm^{-1} bzw. darunter hin [22]. Experimentell wurde dieser Bereich bisher nur mit einer Plasmaquelle untersucht [121]. Die Verwendung von Synchrotronstrahlung der MLS ermöglicht die Aufnahme von Spektren und somit die direkte Untersuchung des 2DEG. Voraussetzung dafür ist, die Probe so herzustellen, dass die richtige Zahl von Elementarzellen LAO aufgewachsen, das Substrat STO passend terminiert und die Detektion des IR-Lichts im Wellenzahlenbereich von ca. 750 bis 500 cm^{-1} ermöglicht wird. Der verwendete MCT-Detektor [J15D22M204-S250U-60 von Teledyne Judson] ist laut Herstellerangaben [39] für Wellenlängen zwischen 22 und $3 \mu\text{m}$

empfindlich, vergleiche Kapitel 2.4, dies entspricht Wellenzahlen von ca. 450 bis 3333 cm^{-1} . Allerdings sind Spektren aufgrund der geringen Intensität der eingestrahnten und somit detektierten IR-Strahlung meist bereits deutlich verrauscht. Um abzuschätzen, ob der Detektor geeignet ist, muss dessen Rausch-Äquivalenz-Leistung betrachtet werden, also die Leistung, die mindestens detektiert werden muss, damit ein Signal oberhalb des Rauschniveaus liegt. Für diese Leistung wird die englische Bezeichnung der noise-equivalent power, *NEP* verwendet, die sich gemäß Gleichung 6.3.1 errechnet:

$$NEP = \sqrt{A \Delta f} / D^* \quad \text{Gl. 6.3.1}$$

Dabei sind A die aktive Detektorfläche, Δf die Bandbreite und D^* die spezifische Detektivität. Für Messungen bei größeren Wellenzahlen, wie zum Beispiel denen am MoS_2 in Kapitel 6.2 gezeigten, wurde das Modell J15D12M204-S050U-60, ebenfalls von Teledyne Judson, verwendet. Beim Vergleich der Herstellerangaben für die verwendeten Detektoren ergibt sich, dass der J15D12 einen um den Faktor 25 geringeren *NEP*-Wert aufweist als der *NEP*-Wert des Modells J15D22 [89]. Da für letztgenannten die Peak-Wellenlänge bei $16\text{ }\mu\text{m}$, also 625 cm^{-1} liegt und der für größere Wellenzahlen konzipierte MCT-Detektor nur bis zu einer Wellenlänge von ca. $13.5\text{ }\mu\text{m}$, also einer Wellenzahl von ca. 740 cm^{-1} geeignet ist, ergibt sich trotz des größeren *NEP*-Wertes, also der größeren Rauschanfälligkeit, zwingend die Notwendigkeit, das Modell J15D22 zu verwenden. Die geringere Empfindlichkeit des Detektors wird durch die Verwendung des low-emittance Betriebs [49] des Infrarotstrahlrohrs ausgeglichen, siehe Kapitel 3.1.

Luo et al. haben für die Bildung von 2DEG lediglich LAO-Schichtdicken von zwei bzw. acht Elementarzellen untersucht [122]. Sie konnten also die Ausbildung einer leitfähigen Schicht nur auf diesen Bereich eingrenzen. Für die im Folgenden gezeigten Spektren wurde die Zahl n der Elementarzellen LAO von null bis 16 variiert, mit einer feineren Abstufung im Bereich um $n = 4$, also des Bereichs, für den die Ausbildung eines Elektronengases vorhergesagt wurde. Vier Elementarzellen LAO entsprechen einer Dicke von 1.5 nm . In Abbildung 6.3.2 sind fünf Spektren abgebildet, bei denen unterschiedlich dicke Schichten LAO auf ein STO-Substrat aufgewachsen wurden; Details zur Probenpräparation und der Laserabscheidung siehe [22].

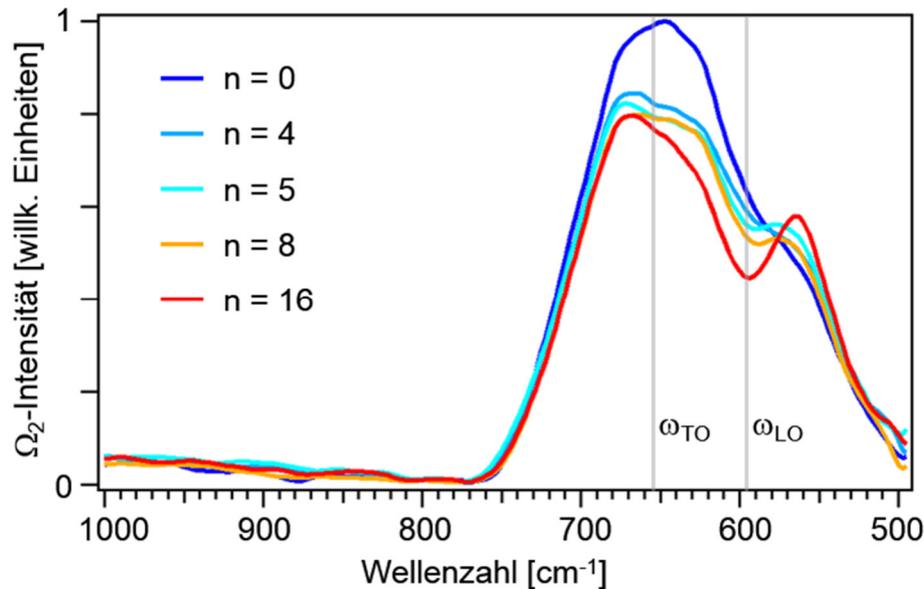


Abbildung 6.3.2: nano-FTIR Spektren (zweite Harmonische) von LaAlO_3 auf einem SrTiO_3 -Substrat, die die Oberflächenempfindlichkeit von s-SNOM auf ultradünnen Schichten zeigt. Die Zahl n der LaAlO_3 -Einheitszellen variiert zwischen null und 16. In grau eingezeichnet sind die Positionen ω_{LO} bei ca. 595 cm^{-1} und ω_{TO} bei ca. 655 cm^{-1} .

Somit ist ein Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen, basierend auf dem in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Finite-Dipol-Modell, möglich und durch die Variation der LAO-Schichtdicke kann auf den Schwellenwert, ab dem sich ein 2DEG ausbildet, geschlossen werden [22]. Die Werte für ω_{TO} und ω_{LO} liegen bei ca. 655 bzw. 595 cm^{-1} und sind in Abbildung 6.3.2 durch graue vertikale Linien gekennzeichnet. Dabei ist zu bedenken, dass die einzelnen Banden der in der Abbildung gezeigten Nahfeldresonanzen nicht isolierten LO- und TO-Schwingungen zugeordnet werden können, wie sie sich bei einem IR-Spektrum beispielsweise einer Carbonlyschwingung eines Moleküls ergäben. Vielmehr muss im vorliegenden Fall der funktionalisierten Metalloxide die LAO/STO-Grenzfläche des Probensystems für die Modellierung berücksichtigt werden. Die Wellenzahlen von ω_{TO} und ω_{LO} liegen in einem ähnlichen Bereich wie Haupt- und Nebenpeak des Probensystems. Die experimentellen Spektren zeigen deutlich einen Einfluss der LAO-Schichtdicke auf den Maximalwert des Hauptpeaks. In Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten nimmt dieser ab, was mit der Simulation für die Variation zwischen $n = 0$ bis 16 übereinstimmt. Ebenfalls aus der Simulation geht der Schwellenwert von $n = 4$ für das Auftreten eines 2DEG hervor. Auch die Verschiebung zu größeren Wellenzahlen des Hauptpeaks ergibt sich sowohl in den theoretischen als auch den experimentellen Spektren [22].

Ebenfalls charakteristisch ist die Änderung eines spektralen Merkmals bei ca. 575 cm^{-1} . In der blauen Kurve, die für eine Messung auf reinem STO steht, ist dieses Merkmal nur als eine kleine Schulter zu sehen. Bei zunehmender LAO-Dicke ist diese

stärker ausgeprägt bis zu einem komplett ausgebildeten Nebenpeak bei der roten Kurve, also einer Oberflächenbedeckung des STO mit 16 Elementarzellen LAO. Da im IR-Spektrum von unbedecktem STO dieser Peak nicht auftritt [120], können die hier gezeigten Spektren als ein Nachweis für LAO angesehen werden. Darüber hinaus ist es zusätzlich möglich, indirekt auf die Oberflächenterminierung des Substrats und damit auf den Einfluss der Ladungsträger zu schließen. Bei der oben erwähnten Betrachtung von SrTiO₃ als eine alternierende Abfolge von SrO und TiO₂ kann auch die Abschlusschicht aus einem dieser beiden Untergitter bestehen. In Abbildung 6.3.3 sind Spektren mit eben diesen Terminierungen und jeweils einer acht Elementarzellen dicken Schicht LAO sowie ein Spektrum ohne LAO gezeigt. Die blaue Kurve ohne LAO-Bedeckung entspricht dabei der blauen Kurve in Abbildung 6.3.2. Nur bei einer Terminierung mit einer leitenden Schicht kann sich ein 2DEG ausbilden [123], dies ist bei STO nur durch TiO₂ als oberster Schicht zu realisieren. Der Grund dafür, dass sich bei SrO-Terminierung kein 2DEG ausbilden kann, ist, dass in diesem Fall Sauerstoff-Gitterleerstellen die Ladung der Metallionen kompensieren [117]. Bei TiO₂-Terminierung ergibt sich im IR-Spektrum eine Dämpfung des Hauptpeaks, was in guter Übereinstimmung zu Simulationen der STO/LAO-Grenzschicht basierend auf dem Drude-Modell steht, Details siehe [22]. Die Simulation deutet neben der Dämpfung des Hauptpeaks darauf hin, dass der Nebenpeak bei ca. 595 cm⁻¹ nur wenig von der Ladungsträgerdichte beeinflusst wird. Dies passt zu den in Abbildung 6.3.2 gezeigten Ergebnissen, also dass das spektrale Merkmal bei 595 cm⁻¹ direkt von der Dicke des LAO abhängt.

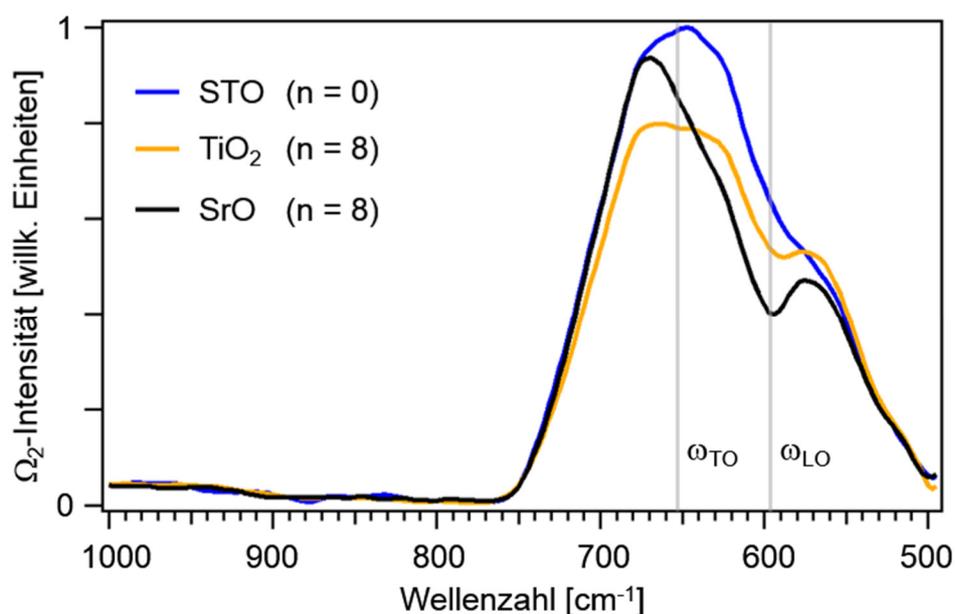


Abbildung 6.3.3: Einfluss der Ladungsträger auf die Phononenresonanz an einer STO/LAO-Grenzfläche. Mit n ist die Zahl der Elementarzellen LAO auf dem Substrat gekennzeichnet. TiO₂ bzw. SrO gibt die Terminierung der obersten Schicht an.

Zusammenfassend lässt sich aus den aufgenommenen nano-FTIR-Spektren der Schluss ziehen, dass die Oberflächenbedeckung von SrTiO₃ mit LaAlO₃ verschieden dicker Schichten nachgewiesen werden kann. Es kann auf die Schichtdicke geschlossen werden und durch Ausnutzung der Phononenresonanz ist es möglich, Ladungsträger nachzuweisen, die ansonsten nicht im Detektionsbereich des hier verwendeten experimentellen Aufbaus für synchrotronstrahlungsbasierte nano-FTIR-Spektroskopie lägen. Insbesondere die erhöhte Intensität der Lichtquelle durch Verwendung des low-emittance Betriebs erlaubt die Aufnahme von Spektren mit einem so geringen Signal/Rausch-Verhältnis, dass diese mit simulierten Nahfeldspektren, die absolute Werte für Ladungsträgerkonzentrationen liefern, verglichen werden können.

6.4 Phospholipide auf Graphen

In diesem Abschnitt werden die Oberflächen- und Domäneneigenschaften eines Phospholipids untersucht, das als Modellsystem für Zellmembranen geeignet ist. Die Membranen von biologischen Zellen stellen eine Barriere für die Aufnahme von Wirkstoffen dar, weswegen die Untersuchung solcher Membranen für die Aufklärung von Wirkstofftransporten essenziell ist. Mittels traditioneller Nahfeldmikroskopie ist es möglich, Phospholipid-Monolagen zu detektieren, jedoch reichen Empfindlichkeit und zum Teil auch das Auflösungsvermögen nicht aus, um Effekte wie Phasenseparation innerhalb von Lipiddomänen aufklären zu können. In den in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen wurde deswegen Graphen als Substrat verwendet, in diesem Plasmonen erzeugt und so eine neue Art der Interferometrie angewendet. Zur spektroskopischen Untersuchung der Lipid-Monolagen wurde der in Kapitel 4.1 beschriebene low-emittance Betriebsmodus der Strahlungsquelle MLS verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Phasenseparation zwischen dem Phospholipid DSPC (1,2-distearoyl-*d*₇₀-*sn*-glycero-3-phosphocholin-1,1,2,2-*d*₄-*N,N,N*-trimethyl-*d*₉) in Form einer Monolage (1L) und dem Biotensid Surfactin nahfeldmikroskopisch und –spektroskopisch untersucht. DSPC wurde gewählt, da es in vielen Zellmembranen vorkommt [124], und es wurde seine teilweise deuterierte Form verwendet, um Überschneidungen von C-H-Schwingungen des Surfactins zu vermeiden. Vereinfacht wird das DSPC-*d*₈₃ im Folgenden als *d*-DSPC bezeichnet; nur die C3-Einheit des Glycerins ist nicht deuteriert, seine Strukturformel ist in Abbildung 6.4.1 dargestellt.

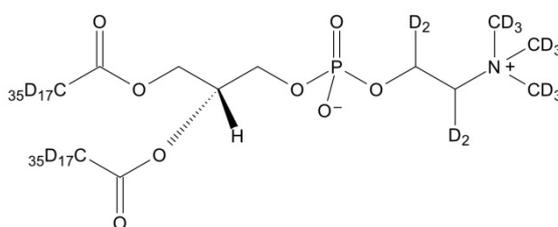


Abbildung 6.4.1: DSPC-*d*₈₃: Das Phospholipid 1,2-distearoyl-*d*₇₀-*sn*-glycero-3-phosphocholin-1,1,2,2-*d*₄-*N,N,N*-trimethyl-*d*₉. Die Alkylreste der Stearinsäure an den C-Atomen 1 und 2 des Glycerins bilden den lipophilen Teil der Monolage.

Surfactin ist ein vom Bakterium *Bacillus subtilis* gebildetes cyclisches Lipid aus den sieben Aminosäuren L-Glutaminsäure, L-Leucin, D-Leucin, L-Valin, L-Asparaginsäure, D-Leucin und L-Leucin, das zusätzlich noch eine β -hydroxy-Fettsäure enthält [125]. In seiner biologischen Funktion weist es antifungale und antibakterielle

Eigenschaften auf und ist dafür bekannt, Zellmembranen zu schädigen und insbesondere die Eigenschaften von Lipid-Bilagen zu verändern [126]. Es kann somit auch als Biotensid angesehen werden; seine Strukturformel ist in Abbildung 6.4.2 dargestellt.

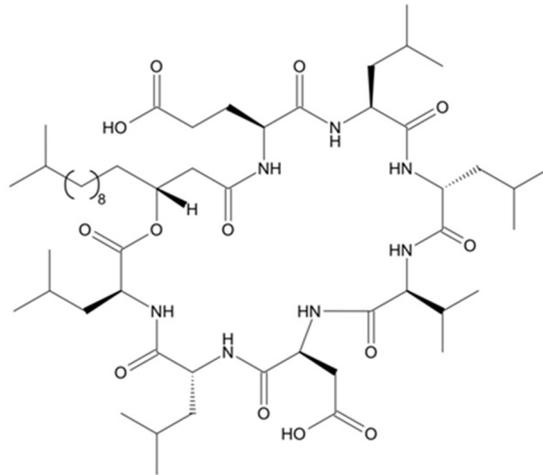


Abbildung 6.4.2: Surfactin. Cyclisches Biolipid mit der Aminosäureabfolge L-Glu, L-Leu, D-Leu, L-Val, L-Asp, D-Leu, L-Leu sowie 3-hydroxy-13-methyltetradecansäure als β -hydroxy-Carbonsäure.

Zur Probenpräparation der *d*-DSPC-Monolage wurde eine in Chloroform gelöste Mischung von Phospholipid und Biotensid mittels eines Langmuir-Trogs auf den folgenden Substraten aufgebracht: goldbeschichtetes Glas und 1L-Graphen, epitaktisch auf 6H-SiC(0001) gewachsen, Details siehe [127].

Zur Verifizierung der Ausbildung einer Monolage wurde mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS von engl. infrared reflection/absorption spectroscopy) die Monolage auf dem Au-Substrat gemessen, das Spektrum ist in Abbildung 6.4.3 in schwarz aufgetragen.

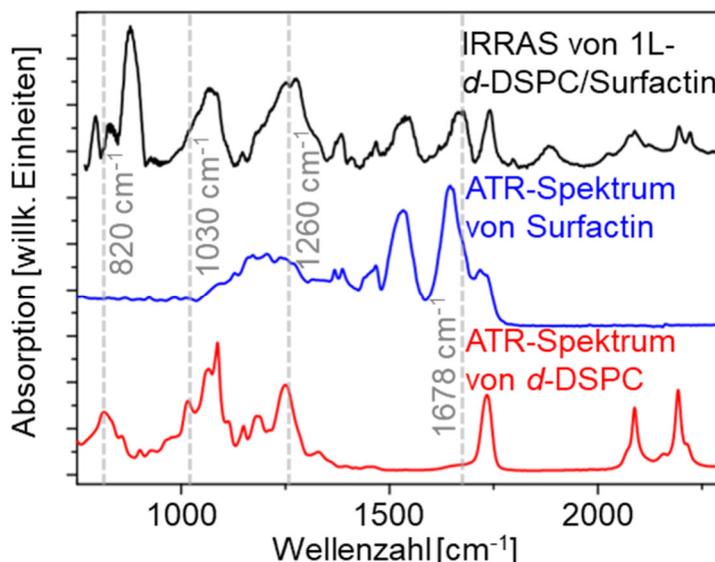


Abbildung 6.4.3: Fernfeldspektren. schwarz: IRRAS-Spektrum einer Monolage *d*-DSPC mit Surfactin, blau und rot: ATR-Spektren von reinem Surfactin bzw. *d*-DSPC. Experimentelle Details siehe [127].

Bei IRRAS wird ausgenutzt, dass durch ein stark reflektierendes Substrat, wie im vorliegenden Fall Gold, unterhalb der Probe der Signalpfad zweimal die Probe durchläuft und es so zu einer Signalverstärkung kommt. Diese Signalverstärkung ermöglicht die benötigte Steigerung der Empfindlichkeit, um Monolagen organischer Moleküle detektieren zu können, die Methode liefert jedoch nicht die Ortsauflösung auf Nanometerebene, wie es bei s-SNOM der Fall ist.

Für Fernfeldspektren der reinen Substanzen wurde abgeschwächte Totalreflexion (ATR von engl. von attenuated total reflection) an Pulvern durchgeführt und die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.4.3 in blau für Surfactin bzw. rot für *d*-DSPC gezeigt. Für das Phospholipid eingezeichnet sind die asymmetrische O-P-O-Streckschwingung bei 820 cm^{-1} , eine in später betrachteten Nahfeldmessungen ebenfalls beobachtete Schwingung bei 1030 cm^{-1} sowie eine der asymmetrischen PO_2 -Streckschwingungen bei 1260 cm^{-1} . Da Surfactin keine Phosphatgruppe enthält, treten in dessen Spektrum die genannten Banden nicht auf. Durch die Kombination von Lipid und Tensid entstehen jedoch neue bzw. treten verschobene Banden auf, hierzu ist im IRRAS-Spektrum die Lage der Amid-I-Bande bei 1678 cm^{-1} eingezeichnet. Die entsprechende Schwingung tritt im reinen Surfactin bei 1645 cm^{-1} auf.

Dass sich *d*-DSPC entlang einer Oberfläche geordnet anlagert, konnte mittels Summenfrequenzspektroskopie (VSFS von engl. vibrational sum frequency spectroscopy) bestätigt werden. Bei VSFS handelt es sich um eine oberflächensensible Methode, die IR- und Raman-Spektroskopie kombiniert. Ein VSF-Signal wird nur erzeugt, wenn in der zu untersuchenden Schwingung kein Inversionszentrum i vorhanden ist [128]. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen ist jedoch gerade zwischen zwei Methylengruppen ein Inversionszentrum vorhanden, wenn sie in einer all-trans-

Konformation vorliegen, was der Fall ist, wenn sie flach auf einer Oberfläche liegen [129]. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten von CD_2 zu CD_3 , im hier beschriebenen Fall von *d*-DSPC der jeweiligen asymmetrischen Streckschwingung, kann dann auf die Orientierung der Moleküle auf einer Oberfläche geschlossen werden. Obwohl im Alkylrest der Stearinsäure (auch: *n*-Octadecansäure, wo also keine Verzweigungen und keine ungesättigten C-Atome auftreten) nur eine CD_3 -, jedoch 16 CD_2 -Gruppen vorhanden sind, ist das gemessene VSF-Signal von CD_3 um den Faktor fünf höher, es kann also von einer stark geordneten Struktur ausgegangen werden [127]. An dieser Stelle wird ersichtlich, wieso die an den Fettsäure- und Cholinresten deuterierte Form von DSPC verwendet wird: Nun überlappen die Banden der Schwingungen $\nu_{as}(CD_3)$ und $\nu_{as}(CD_2)$ nicht mit den entsprechenden $C-^1H$ -Schwingungen des Glycerinrests oder des Surfactins.

Der nächste Schritt zur Betrachtung von *d*-DSPC-Domänen ist Imaging bei einer geeigneten Wellenzahl. Hierzu wurde der QCL auf $\tilde{\nu} = 1030 \text{ cm}^{-1}$ eingestellt, also gerade der Wellenzahl, bei der im ATR-Fernfeldspektrum eine *d*-DSPC-Bande auftritt, jedoch keine des Surfactins, vgl. Abbildung 6.4.3. Das Fernfeldspektrum beider Moleküle zeigt bei 970 cm^{-1} keine ausgeprägte Intensität, wodurch diese Wellenzahl für einen Vergleich mit der resonanten Anregung bei 1030 cm^{-1} geeignet ist. Abbildung 6.4.4 zeigt die beiden SNOM-Bilder, aus denen deutlich wird, dass sich Domänen von *d*-DSPC ausbilden.

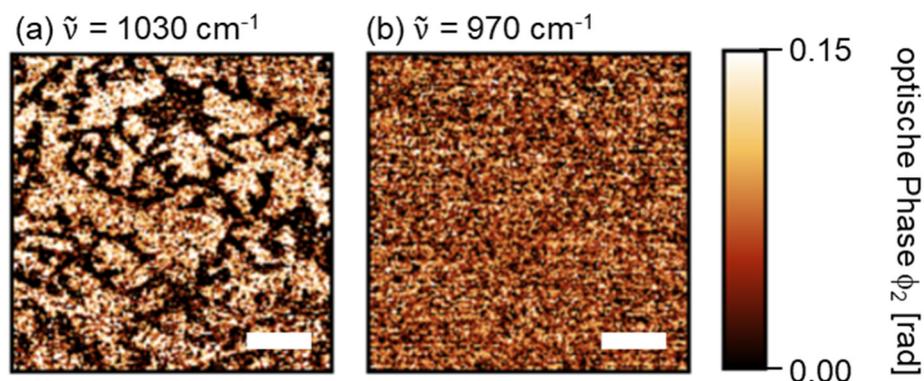


Abbildung 6.4.4: SNOM-Bilder der *d*-DSPC/Surfactin-Mischung bei unterschiedlichen Einstrahlwellenzahlen, jeweils zweite Harmonische, gemessen mit einem Quantenkaskadenlaser und Pseudoheterodynmodul. (a) Phasensignal bei 1030 cm^{-1} mit deutlich erkennbarer Domänenstruktur. (b) Phasensignal bei 970 cm^{-1} ohne Domänenstruktur. Die Längen der Maßstabsbalken betragen jeweils $1 \mu\text{m}$, der Wertebereich von 0 bis 0.15 rad gilt für beide Wellenzahlen.

Es sind die Phasensignale der zweiten Harmonischen für beide Wellenzahlen gezeigt. In Abbildung 6.4.4 (a) ziehen sich schmale Streifen niedrigerer Intensität durch die Domänen. Die Mikroskopieaufnahme (b), bei der die *d*-DSPC/Surfactin-Mischung

mit Licht der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 970 \text{ cm}^{-1}$ bestrahlt wurde, liefert hingegen, wie zu erwarten, keinen Kontrast. Zur Unterscheidung zwischen den Domänen des Phospholipids und Positionen auf der Probe, die mit Surfactin bedeckt sind, wird als nächster Schritt die Dicke der Domänen untersucht, also wie groß die Belegung ist. Mittels der Topographiedaten einer AFM-Aufnahme, die in Abbildung 6.4.5 gezeigt ist, kann dann darauf geschlossen werden, ob die Lipidschicht als Mono- oder als Bilage gebildet wurde.

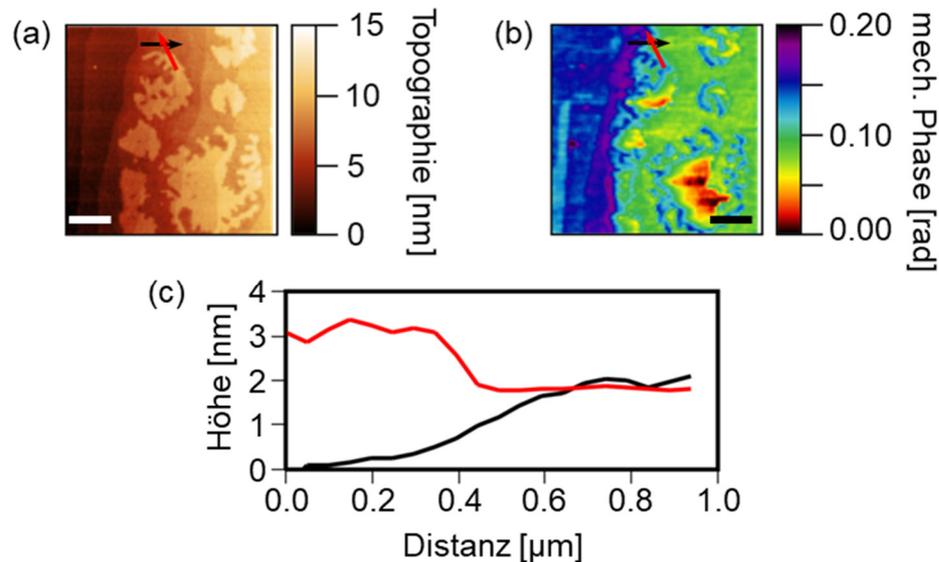


Abbildung 6.4.5: AFM-Bilder separierter *d*-DSPC/Surfactin-Domänen auf einer Graphen-Monolage auf SiC, gemessen an der Stelle, bis zu der die Probe im Langmuir-Trog eingetaucht war. (a) Topographie und (b) mechanische Phase (erste Harmonische) dieser Grenzregion. (c) Höhenprofil entlang der in (a) und (b) eingezeichneten roten und schwarzen Pfeile. Die Längen der Maßstabsbalken in (a) und (b) betragen jeweils $1 \mu\text{m}$.

In Abbildung 6.4.5 (a) ist dabei neben der Topographie separierter Domänen auch die Terrassen-Struktur des Substrates zu erkennen. Dabei wurde 6H-SiC verwendet, auf das epitaktisch eine Monolage Graphen gewachsen wurde. Im Gegensatz zu Gold hat SiC den Vorteil, atomar flach zu sein, wohingegen die Rauigkeit von Goldsubstraten topographisch keine Unterscheidung zwischen Mono- und Bilagen erlaubt. Auf die probenspezifische Verstärkung der Graphenmonolage (1L-Graphen) wird im Folgenden eingegangen. Die einzelnen Stufen, von links nach rechts ansteigend, entsprechen dabei dem SiC, auf welches Graphen aufgewachsen ist. Abbildung 6.4.5 (b) zeigt die mechanische Phase, die große Kontraste bei Materialunterschieden zeigt. Hierauf ist die Kante zu erkennen, an der das Substrat aus dem Langmuir-Trog herausgezogen wurde. In grün, auf der rechten Seite, ist eine Bedeckung mit *d*-DSPC/Surfactin-Mischung gezeigt. Für die Bestimmung der Gesamthöhe der Belegung ist somit die addierte Höhe aus den in Abbildung 6.4.5 (a) und (b) mit schwarzen und roten Pfeilen markierten Übergänge nötig. Zugehörige Profile sind in (c) aufgetragen, addieren sich zu $(3 \pm 0.4) \text{ nm}$

und entsprechen somit etwa der erwarteten Hälfte der für eine Bilage in der Literatur als 5 nm beschriebenen Dicke [130]. Es sei jedoch, wie bereits in Kapitel 6.2 bei der Bestimmung der Dicke von MoS₂-Mono- und Bilagen, darauf hingewiesen, dass die hier verwendete AFM-Aufnahmetechnik im Tapping-Modus Abweichungen gegenüber anderen Methoden aufweist [109]. Im Rahmen der mit der vorliegenden Aufnahme einhergehenden Unsicherheit kann davon ausgegangen werden, dass die verwendete Präparationsmethode zur Ausbildung einer Monolage der *d*-DSPC/Surfactin-Mischung führt [127].

Somit sind die Voraussetzungen gegeben, um im nächsten Schritt Spektren dieser Monolagen aufzunehmen. Hierzu wurde der Elektronenspeicherring MLS im low-emittance Modus betrieben und breitbandige Synchrotronstrahlung des IR-Strahlrohrs verwendet, Details siehe Kapitel 3.1. Abbildung 6.4.6 zeigt AFM-Bilder der Region, an der ein Linescan über eine Domäne Lidid/Surfactin auf einer Goldprobe aufgenommen wurde.

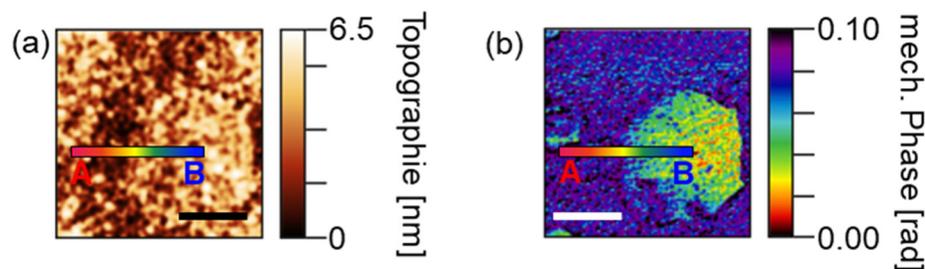


Abbildung 6.4.6: AFM-Bilder einer einzelnen *d*-DSPC/Surfactin-Domäne auf einem Goldsubstrat. (a) Topographie, (b) mechanische Phase (erste Harmonische) mit einer 2 µm langen Markierung für einen anschließenden Linienscan von Position A zu Position B, also einer Stelle ohne Lipid zu einer Stelle mit Lipid-Monolage. Die Längen der Maßstabsbalken betragen jeweils 1 µm.

Dabei wurden 40 Spektren entlang einer 2 µm langen Strecke aufgenommen, Abbildung 6.4.6 (a) zeigt die Topographie der Domäne, (b) die mechanische Phase. Von der eingezeichneten Position A bis zu Position B verläuft der Linienscan also von unbedecktem Goldsubstrat zu einer Position auf der Domäne.

Eine 3D-Darstellung des Linescans ist in Abbildung 6.4.7 (a) aufgetragen, d.h. die Position in Mikrometer gegen die Wellenzahl in cm⁻¹ zwischen 780 cm⁻¹ und 1100 cm⁻¹ und für jeden Bildpunkt mit der Intensität von 0 bis 0,35 rad eingefärbt.

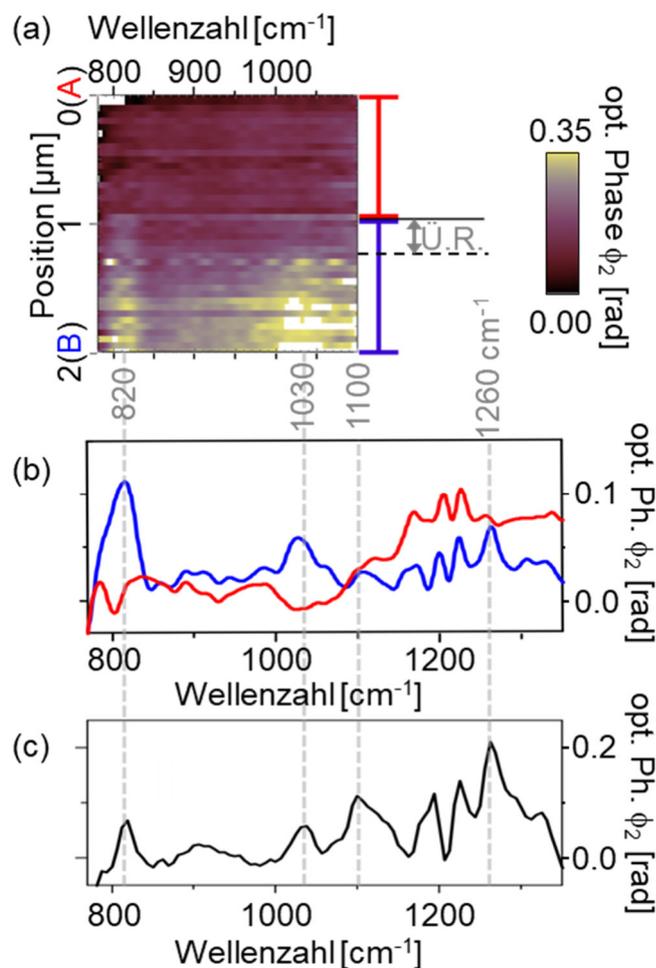


Abbildung 6.4.7: Im low-emittance-Modus aufgenommene nano-FTIR-Spektren entlang des Randes einer *d*-DSPC/Surfactin-Domäne auf einem Goldsubstrat. (a) Linescan von der in Abbildung 6.4.5 markierten Position A bis zu Position B, mit der Übergangsregion Ü.R. dazwischen, siehe Haupttext. (b) Mittelwerte der in (a) rot bzw. blau markierten Bereiche des Linescans. (c) Punktspektrum einer reinen *d*-DSPC Monolage auf einem Gold-Substrat.

Es wurde das Phasensignal verwendet, weil dieses bei dünnen organischen Proben in guter Übereinstimmung mit der IR-Absorption von Fernfeldspektren steht, die bei streifendem Einfall gemessen wurden [44]. Somit sind die einzelnen Spektren des Linescans mit den in Abbildung 6.4.3 gezeigten Fernfeldspektren vergleichbar, da die IRRAS-Messung ebenfalls bei streifendem Einfall erfolgt. In den 40 Spektren sind drei Bereiche auszumachen: Mit rot markiert ein spektral flacher Bereich von der Position 0 bis ca. 1 μm, dies entspricht der Messung aus dem Au-Substrat, wo keine Absorptionsbanden zu erwarten sind. In blau markiert von ca. 1 bis 2 μm ist der Bereich auf der *d*-DSPC/Surfactin-Domäne, also topographisch höher gelegen. Hier sind die bereits mit IRRAS gemessenen Schwingungen bei 820 und 1030 cm⁻¹ zu erkennen. Zusätzlich ist noch eine Übergangsregion (Ü.R.) auszumachen, die sich von ca. 1 bis 1.3 μm erstreckt. Bei den beiden genannten Banden ist zwar auch hier eine Intensität zu

erkennen, jedoch ist diese, besonders bei 1030 cm^{-1} , schwächer als auf dem klar dem *d*-DSPC zuzuordnenden Bereich. In Abbildung 6.4.7 (b) sind die rot und blau markierten Bereiche zusammengefasst und ihre Mittelwerte im Bereich von 770 bis 1350 cm^{-1} aufgetragen. Dabei ist zu bedenken, dass mit dem verwendeten Aufbau bei einer Wellenzahl von ca. 1200 cm^{-1} ein deutlicher Intensitätseinbruch in allen Spektren auftritt, der aus dem verwendeten Strahlrohr resultiert. Dadurch, dass die gemessenen Spektren durch ein jeweiliges Referenzspektrum geteilt werden müssen, welches um 1200 cm^{-1} ebenfalls eine geringe Intensität aufweist, können Artefakte entstehen, wie sie in Abbildung 6.4.7 (b) zu beobachten sind. Die asymmetrische PO_2 -Streckschwingung bei 1260 cm^{-1} tritt dann wieder als Bande in der blau markierten Auftragung auf, also außerhalb des Bereichs der niedrigen Intensität des Strahlrohrs. Aus der Bandenzuordnung kann darauf geschlossen werden, dass der topographisch höher gelegene Bereich aus *d*-DSPC besteht. Um dies weiter abzusichern, ist in Abbildung 6.4.7 (c) ein weiteres Spektrum abgebildet, welches als Punktspektrum auf einer Probe gemessen wurde, bei der eine Monolage reines *d*-DSPC in einem Langmuir-Trog auf ein Au-Substrat aufgebracht wurde. Es zeigt sich eine Übereinstimmung der in Abbildung 6.4.7 (b) und (c) markierten Banden bei 820 , 1030 , 1100 und 1260 cm^{-1} .

Dass topographisch niedriger gelegene Bereiche des organischen Films auf der Probe hauptsächlich aus Surfactin bestehen, ist schwieriger zu verifizieren. Dies liegt zum einen daran, dass diese Schicht aufgrund ihrer geringeren Dicke auch weniger Volumen und somit weniger Material hat, das ein SNOM-Signal liefern könnte. Zum anderen ist für die Packungsordnung des cyclischen Lipids, vgl. Abbildung 6.4.2, keine so hochgeordnete Struktur zu erwarten wie für DSPC mit seinen zwei langkettigen Alkylresten, für die eine all-trans-Konformation angenommen werden kann. Um dennoch den Kontrast für s-SNOM Messungen zu erhöhen, soll im Folgenden eine Methode präsentiert werden, bei der mittels der Nahfeldsonde, also der beleuchteten AFM-Spitze, Oberflächenplasmonen angeregt werden, die sich dann im Substrat ausbreiten. Für Graphen auf Substraten wie SiO_2 oder SiC wurde bereits nachgewiesen, dass man mit s-SNOM Oberflächenplasmonen anregen kann, die sich kreisförmig um die Spitze herum ausbreiten [131, 132]. Für die Erzeugung solcher Plasmonen und die anschließende Ausbreitung dieser an der Oberfläche des Substrates ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}_L$ des einfallenden Lichts zu berücksichtigen, ebenso wie die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung des Graphens. Zur Beschreibung dieser Eigenschaften sind die dielektrischen Konstanten des Graphens ϵ_1 sowie die des Materials auf dem Graphen ϵ_2 ausschlaggebend. Da die Plasmonen an Stellen der Probe, an denen sich die dielektrischen Eigenschaften ändern, reflektiert werden können und sich dann ein räumliches Interferenzmuster ausbildet, wird die hier beschriebene Methode als Plasmonen-Interferometrie bezeichnet.

Im Fall des verwendeten Probensystems können solche Änderungen der dielektrischen Umgebung durch Variation der Schichtdicke der Lipiddomänen verursacht werden oder durch Variation der chemischen Zusammensetzung oder auch einer Variation der Packungsabfolge. Des Weiteren ist die Erzeugung von Plasmonen im Graphen beeinflusst von der Fermienergie des Graphens E_F , auch beeinflusst durch die Orientierung der molekularen Dipole [133, 134]. Das räumliche Auflösungsvermögen ist abhängig vom erzeugten Interferenzmuster, welches wiederum auf der Plasmonenwellenlänge λ_P beruht. Zur Beschreibung von λ_P wird im Folgenden in Anlehnung an [135] eine vereinfachte Plasmonen-Dispersions-Beziehung verwendet,

$$\lambda_P = \frac{e^2 E_F}{2\pi^2 \hbar^2 c^2 \epsilon_0 (\epsilon_1 + \epsilon_2)} \frac{1}{\tilde{\nu}_L^2}, \quad \text{Gl. 6.4.1}$$

wobei \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum $\hbar/2\pi$, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante sind.

In Abbildung 6.4.8 wird das Verfahren der Plasmonen-Interferometrie an einer besonders großen Domäne veranschaulicht, an der mit einem CO₂-Laser s-SNOM-Bilder aufgenommen wurden, bevor an einer kleineren Domäne das Auflösungsvermögen der Methode betrachtet wird und auf den Unterschied zu herkömmlicher Streulicht-Nahfeldmikroskopie eingegangen wird.

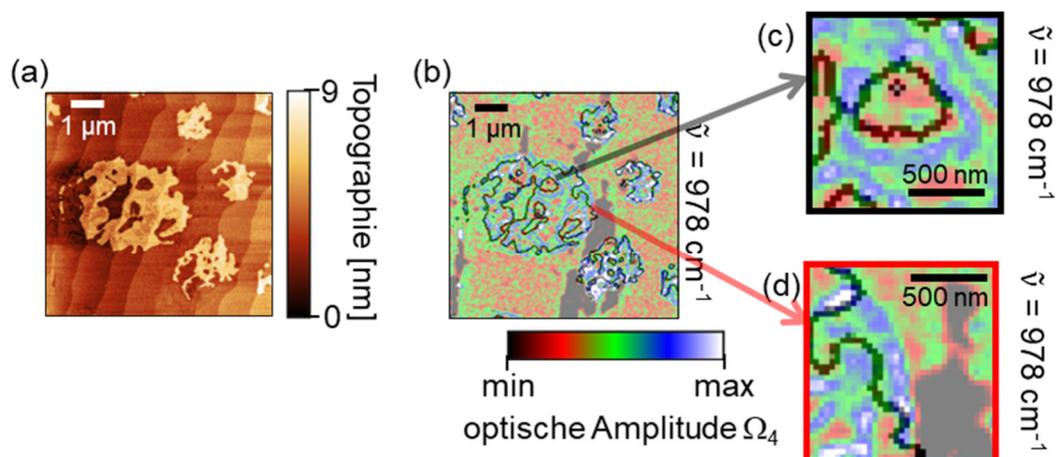


Abbildung 6.4.8: Plasmonen-Interferometrie anhand von *d*-DSPC/Surfactin-Domänengrenzen. (a) Topographie und (b) optische Amplitude Ω_4 der SNOM-Aufnahme einer Domäne bei $\tilde{\nu} = 978 \text{ cm}^{-1}$. Schwarze Konturlinien zur Hervorhebung der in (a) detektierten Grenzen hinzugefügt. (c) Vergrößerter Ausschnitt einer Domänengrenze, die entlang einer Topographiegrenze verläuft. (d) Vergrößerter Ausschnitt einer Domänengrenze an einer Materialgrenze: Topographie und Ω_4 -Signal zeigen unterschiedliche Grenzen.

Neben den SiC-Terrassen, auf die eine Monolage Graphen epitaktisch gewachsen wurde, sind in Abbildung 6.4.8 (a) mit den helleren Stellen *d*-DSPC-Domänen zu

erkennen. Eine Konturlinie des Umrisses dieser Domänen ist in Abbildung 6.4.8 (b) der optischen Amplitude (vierte Harmonische) überlagert. Die senkrecht verlaufenden schwarzen Streifen, also Regionen mit niedriger Intensität, erklären sich aus unerwünschten Graphen-Bilagen [136]. Bei einer Einstrahlwellenzahl des CO₂-Lasers $\tilde{\nu}_L$ von 978 cm⁻¹ sind einige Regionen auszumachen, an denen Topographie- und optisches Signal auf unterschiedliche Domänengrenzen hinweisen.

Zwei dieser Regionen sind in vergrößerter Ansicht gezeigt, dabei verläuft in Abbildung 6.4.8 (c) ein Nahfeld-Kontrast entlang einer topographischen Kante. Das schwarz umrandete Merkmal ist ringförmig von einem Bereich höherer Intensität umgeben, in der Abbildung ist dieses Interferenzmuster als blauer Ring um den in (c) zentral gelegenen roten Punkt zu sehen. Durch den an der schwarz markierten Kante auftretenden Dickenunterschied wird die dielektrische Umgebung verändert, und auch auf dem chemisch homogenen Bereich mit nur *d*-DSPC tritt die Plasmonen-Interferenz auf.

Der in Abbildung 6.4.8 (d) mittig zu erkennende Übergang von hoher zu niedriger Intensität, also von blau zu rot, zeigt im Topographiesignal keine Kante. Anhand des optischen Signals ist jedoch zu erkennen, dass an der Materialgrenze Plasmonen reflektiert wurden. Eine Erklärung für eine solche Materialgrenze mag der Übergang von einem überwiegend *d*-DSPC enthaltenden Bereich zu einem überwiegend Surfactin enthaltenden Bereich sein. Der in der Abbildung 6.4.5 (c) für solch einen Übergang bestimmte Dickenunterschied von 2 bis 3 nm tritt an der hier betrachteten Stelle der Plasmonenreflexion nicht auf. Grund dafür könnte ein Kollabieren der regelmäßigen Anordnung des *d*-DSPCs sein, was gerade eine Änderung der dielektrischen Umgebung bewirkt [127]. Der oben aufgeführte Linescan zeigt ebenfalls eine Übergangsregion, in Abbildung 6.4.7 (a) als „Ü.R.“ gekennzeichnet. Dort befindet sich eine Stelle mit geringerer Dicke und somit ein geringeres Volumen des Materials. Dies erscheint plausibel als Erklärung für die dort geringere spektrale Antwort der gemessenen Spektren, denn bei weniger Material, von Mastel et al. durch eine geringere Probendicke realisiert [44], ergibt sich eine geringere Peakhöhe.

Zuletzt soll noch das räumliche Auflösungsvermögen der Plasmonen-Interferometrie betrachtet werden. Hierzu wurden s-SNOM Bilder einer relativ kleinen Domäne aufgenommen. In Abbildung 6.4.9 sind zwei Messungen derselben Domäne gezeigt, die einen Durchmesser von ca. 1 µm aufweist.

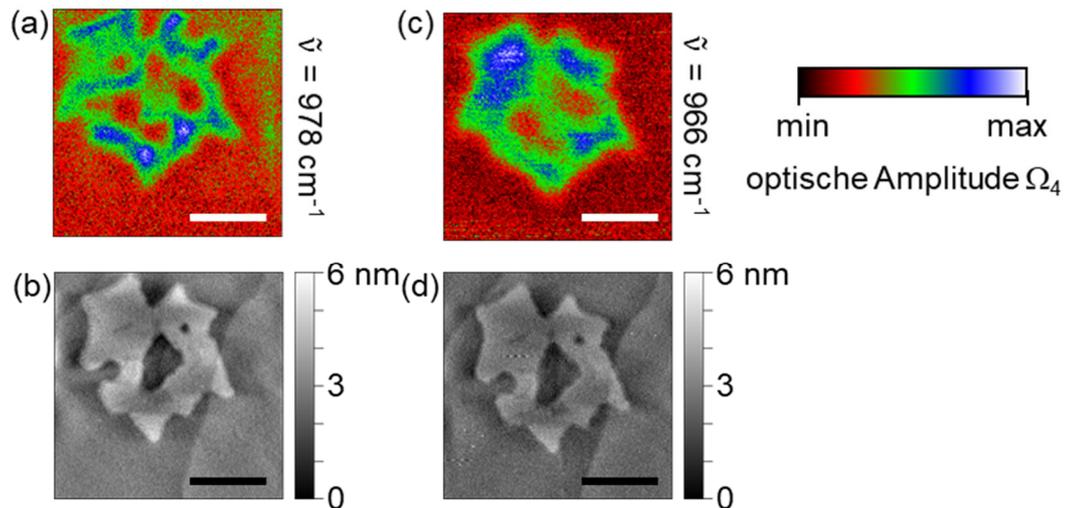


Abbildung 6.4.9: Räumliches Auflösungsvermögen der Plasmonen-Interferometrie. (a) Nahfeldaufnahme bei $\tilde{\nu} = 978 \text{ cm}^{-1}$ und (b) zugehörige Topographiedaten, (c) Nahfeldaufnahme bei $\tilde{\nu} = 966 \text{ cm}^{-1}$ und (d) zugehörige Topographiedaten. Die Länge der Maßstabsbalken beträgt jeweils 500 nm. Die Probe besteht aus *d*-DSPC/Surfactin auf einem Substrat aus 1L-Graphen auf 6H-SiC.

Die verwendeten Wellenzahlen betragen 978 bzw. 966 cm^{-1} , hierzu wurden die Übergänge 10R24 bzw. 10R6 des CO_2 -Lasers verwendet. Ebenfalls abgebildet sind die aus den Topographiedaten entstandenen AFM-Bilder. Anhand letztgenannter ist zu erkennen, dass sich die Domäne zwischen den Messungen nicht verändert hat, was zu einer veränderten Struktur hätte führen können und somit einem Vergleich des Auflösungsvermögens bei unterschiedlichen Wellenzahlen im Wege stünde. Auch ist aus den Topographiebildern zu erkennen, dass keine Dejustierung oder Beschädigung der AFM-Spitze zwischen den Messungen stattgefunden hat, es sind jeweils die Umrisse der Domäne zu erkennen, ebenso wie die Kanten des 6H-SiC. Dass Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auf gerade der in Abbildung 6.4.9 betrachteten Domäne auftreten und deswegen bei unterschiedlichen Wellenzahlen auch unterschiedliche Intensitätsverteilungen hervorrufen, kann anhand der in diesem Kapitel gezeigten Spektren ausgeschlossen werden: Weder für *d*-DSPC noch für Surfactin gibt es im Bereich zw. 978 und 966 cm^{-1} IR-aktive Banden. Vielmehr ist 978 cm^{-1} als Einstrahlwellenzahl des CO_2 -Lasers $\tilde{\nu}_L$ im vorliegenden Fall besser geeignet für Plasmonen-Interferometrie als 966 cm^{-1} . Nach Gleichung 6.4.1 beträgt bei $\tilde{\nu}_L = 978 \text{ cm}^{-1}$ die Plasmonenwellenlänge λ_P ca. 370 nm , bei $\tilde{\nu}_L = 966 \text{ cm}^{-1}$ ca. 600 nm , jeweils für den Fall von unbedecktem Graphen [127]. Somit befindet sich beim in Abbildung 6.4.9 (a) gezeigten Fall von 978 cm^{-1} die Plasmonenwellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die aufzulösenden Merkmale der Domäne. Dies führt dazu, dass in (a) durch den stärkeren Kontrast die Ecken, Kanten und Ausbuchtungen der Struktur besser zu

erkennen sind als in (c). Es werden noch Strukturmerkmale von ca. 50 nm aufgelöst. Im Gegensatz zu herkömmlicher Streulicht-Nahfeldmikroskopie ist das verwendete Verfahren der Plasmonen-Interferometrie also gerade doch abhängig von der verwendeten Wellenzahl $\tilde{\nu}_L$ der eingestrahnten Laserstrahlung. Anders ausgedrückt ist es möglich, eine geeignete $\tilde{\nu}_L$ für das gewünschte Materialsystem mit der entsprechenden Plasmonenwellenlänge zu wählen. Bei einem anderen Substrat als den hier verwendeten Graphen-Monolagen oder anderen Materialien, die dann auch andere dielektrische Konstanten hätten, könnten andere $\tilde{\nu}_L$ erhalten werden. So beträgt beispielsweise bei Verwendung von Graphen auf hexagonalem Bornitrid $E_{F,\text{Graphen}} = 160 \text{ meV}$ [137], also 20% weniger als die 200 meV in der vorliegenden Arbeit für unbedecktes Graphen [127]. Entsprechend Gleichung 6.4.1 würde bei dem genannten Substrat auch λ_P einen um 20% geringeren Wert annehmen. Bei konstant gehaltener $\tilde{\nu}_L$ würde sich dies entsprechend auf die Plasmonen-Interferometrie auswirken.

Die in diesem Unterkapitel beschriebene Methode der Plasmonen-Interferometrie nutzt aus, dass die mit dem zur Verfügung stehenden Experiment eigentlich nicht zugängliche Domänenstruktur aufgelöst werden kann. Nach Erzeugung von Plasmonen im Substrat Graphen und anschließender Wechselwirkung mit dem DSPC/Surfactin-Gemisch wird eine Kontrastverstärkung erzielt, durch die die Struktur der vom Phospholipid gebildeten Domäne mikroskopisch mit einer räumlichen Auflösung von 50 nm aufgelöst werden kann.

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der chemischen Charakterisierung von nano-Strukturen mittels breitbandiger Synchrotronstrahlung. Als Methode für diese Strukturaufklärung wurde Streulicht-Nahfeldmikroskopie (s-SNOM) verwendet und diese weiterentwickelt, um hyperspektrale Abbildungen zu ermöglichen.

Die Implementierung von s-SNOM an einer Lichtquelle für Synchrotronstrahlung, um nano-FTIR-Spektroskopie (SINS, engl. für synchrotron-based infrared nano-spectroscopy) zu betreiben, erfolgte 2013 durch Hermann et al. [55] kurz vor Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation. Im Rahmen der hier beschriebenen Arbeit wurden erste hyperspektrale Abbildungen (HSI) am Elektronenspeicherring MLS durch eine verbesserte Hintergrundunterdrückung ermöglicht [63]. Dabei bezeichnet HSI das Abrastern von zweidimensionalen Bildpunkten und die Aufnahme von Spektren auf jedem Pixel. Eine für SINS notwendige Steigerung der Empfindlichkeit erfolgte durch die Entwicklung eines Betriebsmodus‘ des Speicherrings, welcher sich durch eine reduzierte Emittanz auszeichnet [49]. Ebenfalls der Steigerung der Empfindlichkeit gedient hat die Verwendung von Filtern und Polarisatoren zum Betrieb der Detektoren im linearen Bereich; für Nahfeldmikroskopie wurde dies erstmals im Rahmen der Arbeiten zu dieser Dissertation beschrieben [49]. Die in den bis hierher genannten Publikationen verwendeten Detektoren für Infrarotlicht sind halbleiter- und fernfeldbasiert, verwenden also eine aktive Fläche aus Materialien wie HgCdTe oder InAs, um Streulicht von der Spitze nachzuweisen. Im Rahmen der Detektion von Fotoströmen auf einem Chip wurde eine neue Art von Detektor entwickelt, welcher als Breitbandbolometer bezeichnet werden kann [74], und die Position, an der das Nahfeldsignal detektiert wird, an den Ort der Probe verlagert. Die Strukturaufklärung mit HSI konnte durch Kombination mit mathematischen Methoden realisiert werden [63]. Wie die dabei verwendete Technik der komprimierten Datenerfassung (Compressed Sensing) in Zukunft als eine Methode im verwendeten kommerziellen s-SNOM eingesetzt werden könnte, wird in einem Ausblick näher betrachtet.

Als Anwendung der beschriebenen Verbesserungen konnte an Kristallen des zweidimensionalen Halbleitermaterials MoS_2 eine Kopplung der Plasmonen des Materials mit Phononen des Substrates SiO_2 nachgewiesen werden [99]. Im gleichen Zug wurde durch den Vergleich mit Modellrechnungen gezeigt, dass die Schichtdicke – also die Zahl der MoS_2 -Lagen – einen entscheidenden Einfluss auf diese Kopplung hat. Am Materialsystem $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ wurde der Einfluss von 2D-Elektronengasen auf die Schichtdicke sowie die Art der Termination des Substrates untersucht [22]. Die hierzu notwendige Empfindlichkeit der Detektion konnte durch Verwendung des neuen Betriebsmodus‘ des Speicherrings mit geringer Emittanz erzielt werden. Durch die

Bestimmung der Ladungsträgerdichte konnte auf die möglichen Terminationen (SrO oder TiO_2) an der Grenze zwischen LaAlO_3 und SrTiO_3 geschlossen werden. Des Weiteren konnte die chemische Charakterisierung der Domänenstruktur einer organischen Monolage aus DSPC/Surfactin erfolgen, wobei durch eine geeignete Wahl des Substrates die Nahfeld-Signalintensität verstärkt werden konnte. Somit konnte durch einen spektralen Linescan die Methode des HSI zur Anwendung gelangen [127]. Damit wurde erstmals das Modellsystem einer Phospholipid-Monolage spektroskopisch auf der Nanoskala untersucht. Zudem kam bei der Untersuchung der organischen Monolage die Methode der Plasmonen-Interferometrie zur Anwendung, bei der durch die Wahl der Anregungswellenlänge Plasmonen im Substrat unter der Monolage erzeugt wurden und somit eine Kontrastverstärkung erreicht werden konnte.

8 Quellenverzeichnis

1. E. H. Synge, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **6**, 356–362 (1928)
2. G. Binnig, C. F. Quate, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986)
3. P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kästner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Rühl, G. Ulm, *Opt. Express.* **22**, 17948 (2014)
4. E. Abbe, *Arch. für mikroskopische Anat.* **9**, 413–468 (1873)
5. F. Keilmann, R. R. Hillenbrand, in *Nano-optics and near-field optical microscopy*, A. Zayats, D. Richards, Hrsg. (Artech House, Boston, London, 2009), pp. 235–265
6. N. Ocelić, Dissertation, TU München (2007)
7. R. Hillenbrand, B. Knoll, F. Keilmann, *J. Microsc.* **202**, 77–83 (2001)
8. N. Ocelic, A. Huber, R. Hillenbrand, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006)
9. R. Hillenbrand, F. Keilmann, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3029–3032 (2000)
10. F. Huth, M. Schnell, J. Wittborn, N. Ocelic, R. Hillenbrand, *Nat. Mater.* **10**, 352–356 (2011)
11. L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo, 1. Ausg., 2006)
12. F. Keilmann, R. Hillenbrand, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 787–805 (2004)
13. P. F. Liao, A. Wokaun, *J. Chem. Phys.* **76**, 751–752 (1982)
14. D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651–653 (1984)
15. F. Zenhausern, Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Science.* **269**, 1083–1085 (1995)
16. B. Knoll, F. Keilmann, *Nature.* **399**, 134–137 (1999)
17. B. Knoll, F. Keilmann, *Opt. Commun.* **182**, 321–328 (2000)
18. A. Cvitkovic, N. Ocelic, R. Hillenbrand, *Opt. Express.* **15**, 8550 (2007)
19. A. Cvitkovic, Dissertation, TU München (2009)
20. B. Hauer, A. P. Engelhardt, T. Taubner, *Opt. Express.* **20**, 13173 (2012)
21. J. Aizpurua, T. Taubner, F. Javier García de Abajo, M. Brehm, R. Hillenbrand, *Opt. Express.* **16**, 1529–1545 (2008)
22. J. Barnett, M. Rose, G. Ulrich, M. Lewin, B. Kästner, A. Hoehl, R. Dittmann, F. Gunkel, T. Taubner, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2004767 (2020)
23. A. A. Govyadinov, S. Mastel, F. Golmar, A. Chuvilin, P. S. Carney, R. Hillenbrand, *ACS Nano.* **8**, 6911–6921 (2014)
24. A. J. Huber, J. Wittborn, R. Hillenbrand, *Nanotechnology.* **21**, 235702 (2010)
25. S. Amarie, F. Keilmann, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 045404-1–9 (2011)
26. J. Schwinger, *Phys. Rev.* **75**, 1912–1925 (1949)

27. R. Thornagel, R. Klein, G. Ulm, *Metrologia*. **38**, 385–389 (2001)
28. M. Richter, G. Ulm, *PTB Mitteilungen*. **124**, 3–6 (2014)
29. K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen: Eine Einführung* (Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2., überar., 1996)
30. E. D. Courant, H. S. Snyder, *Ann. Phys. (N. Y.)*. **281**, 360–408 (2000)
31. J. Rossbach, P. Schmüser, <https://cds.cern.ch/record/247501>, (zuletzt aufgerufen, 21. 12. 2018) (1993), pp. 1–76
32. J. Feikes, http://wiki.tris.bessy.de/pub/MLS/CommissioningBerichte/BESSYII-MAC05-Dez2018_Rev3.pdf, (zuletzt aufgerufen, 02. 09. 2019) (2018)
33. <http://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Non-Contact-Soft-Tapping-Mode-Au-Coating-afm-tip-PPP-NCSTAu>, (zuletzt aufgerufen, 11. 04. 2018)
34. <http://www.nanoworld.com/tapping-mode-platinum-coated-afm-tip-arrow-ncpt>, (zuletzt aufgerufen, 13. 04. 2018)
35. <https://www.neaspec.com/products/neasnom-microscope/>, (zuletzt aufgerufen, 13. 04. 2018)
36. <https://www.edinst.com/types/co2-gas-laser/>, (zuletzt aufgerufen, 13. 04. 2018)
37. <https://www.daylightsolutions.com/product/mircat/>, (zuletzt aufgerufen, 13. 04. 2018)
38. http://www.kolmartech.com/kld_ser.htm, (zuletzt aufgerufen, 13. 04. 2018)
39. <http://www.teledynejudson.com/prods/Pages/Photoconductive-Mercury-Cadmium-Telluride-Detectors.aspx>, (zuletzt aufgerufen, 13. 04. 2018)
40. D. Nečas, P. Klapetek, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 181–188 (2012)
41. http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/ir_disp.cgi?imgdir=ir2&fname=IR201002036ND&sdbno=4062, (zuletzt aufgerufen, 11. 04. 2018)
42. R. Müller, A. Hoehl, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. Ries, G. Wüstefeld, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*. **32**, 742–753 (2011)
43. G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 118–122 (2008)
44. S. Mastel, A. A. Govyadinov, T. V. A. G. De Oliveira, I. Amenabar, R. Hillenbrand, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 23113 (2015)
45. J. Feikes, M. von Hartrott, M. Ries, P. Schmid, G. Wüstefeld, A. Hoehl, R. Klein, R. Müller, G. Ulm, *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams*. **14**, 030705-1–10 (2011)
46. A. Gottwald, R. Klein, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel, G. Ulm, *Metrologia*. **49** 146–151 (2012)
47. R. Thornagel, R. Fliegau, R. Klein, S. Kroth, W. Paustian, M. Richter, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 1–13 (2015)
48. M. Abo-Bakr, J. Feikes, K. Holldack, D. Ponwitz, G. Wüstefeld, H. W. Hübers, *Proc. EPAC 2000*, 720–722 (2000)
49. P. Hermann, B. Kästner, A. Hoehl, V. Kashcheyevs, P. Patoka, G. Ulrich, J. Feikes, M. Ries, T. Tydecks, B. Beckhoff, E. Rühl, G. Ulm, *Opt. Express*. **25**, 16574–16588 (2017)

50. F. Schäfers, in *Modern Developments in X-Ray and Neutron Optics*, A. Erko, M. Idir, T. Krist, A. G. Michette, Hrsg. (Springer, Berlin, Heidelberg, 2008), pp. 9–41
51. P. Baumgärtel, M. Witt, J. Baensch, M. Fabarius, A. Erko, F. Schäfers, H. Schirmacher, in *AIP Conference Proceedings* (2016), vol. 1741, p. 040016
52. A. J. Huber, A. Ziegler, T. Köck, R. Hillenbrand, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 153–157 (2009)
53. A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102. Aufl., 2007)
54. P. G. Gucciardi, G. Bachelier, M. Allegrini, *J. Appl. Phys.* **99**, 124309 (2006)
55. P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E. Rühl, G. Ulm, *Opt. Express.* **21**, 2913–2919 (2013)
56. U. Schade, A. Röseler, E. H. Korte, M. Scheer, W. B. Peatman, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **455**, 476–486 (2000)
57. G. Santoro, I. Yousef, F. Jamme, P. Dumas, G. Ellis, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 033710 (2011)
58. R. Hillenbrand, T. Taubner, F. Keilmann, *Nature.* **418**, 159–162 (2002)
59. D. N. Basov, M. M. Fogler, F. J. García De Abajo, *Science.* **354**, aag1992 (2016)
60. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (Thieme, Stuttgart, New York, 6. Aufl., 2002)
61. A. Er, I. K. Öztürk, G. Başar, S. Kröger, A. Jarmola, R. Ferber, M. Tamanis, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 205001 (2011)
62. P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, J. D. Winefordner, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Wiley, 2007)
63. B. Kästner, F. Schmähling, A. Hornemann, G. Ulrich, A. Hoehl, M. Kruskopf, K. Pierz, M. B. Raschke, G. Wübbeler, C. Elster, *Opt. Express.* **26**, 18115 (2018)
64. S. G. Mallat, Z. Zhang, *IEEE Trans. Signal Process.* **41**, 3397–3415 (1993)
65. H. Rue, L. Held, *Gaussian Markov Random Fields: Theory and Applications* (Chapman and Hall/CRC, New York, 1. Ausg., 2005)
66. P. C. Hansen, D. P. O’Leary, *SIAM J. Sci. Comput.* **14**, 1487–1503 (1993)
67. A. M. Gigler, A. J. Huber, M. Bauer, A. Ziegler, R. Hillenbrand, R. W. Stark, *Opt. Express.* **17**, 22351 (2009)
68. M. Kruskopf, K. Pierz, S. Wundrack, R. Stosch, T. Dziomba, C. C. Kalmbach, A. Müller, J. Baringhaus, C. Tegenkamp, F. J. Ahlers, H. W. Schumacher, *J. Phys. Condens. Matter.* **27** (2015)
69. G. Wübbeler, M. Marschall, E. Rühl, B. Kästner, *Meas. Sci. Technol.* **33**, 035402 (2022)
70. M. Marschall, A. Hornemann, G. Wübbeler, A. Hoehl, E. Rühl, B. Kästner, C. Elster, *Opt. Express.* **28**, 38762 (2020)
71. T. J. Seebeck, *Ann. Phys.* **82**, 253–286 (1826)
72. X. Lu, L. Sun, P. Jiang, X. Bao, *Adv. Mater.* **31**, 1902044 (2019)
73. M. Cutler, N. F. Mott, *Phys. Rev.* **181**, 1336–1340 (1969)

74. G. Ulrich, E. Pfitzner, A. Hoehl, J.-W. Liao, O. Zadvarna, G. Schweicher, H. Sirringhaus, J. Heberle, B. Kästner, J. Wunderlich, D. Venkateshvaran, *Nanophotonics*. **9**, 4347–4354 (2020)
75. A. v. Ettingshausen, W. Nernst, *Ann. der Phys. und Chemie*. **265**, 343–347 (1886)
76. P. Krzysteczko, X. Hu, N. Liebing, S. Sievers, H. W. Schumacher, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 140405-1–5 (2015)
77. A. Slachter, F. L. Bakker, B. J. Van Wees, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 020412-1–4 (2011)
78. E. Pfitzner, X. Hu, H. W. Schumacher, A. Hoehl, D. Venkateshvaran, M. Cubukcu, J. W. Liao, S. Auffret, J. Heberle, J. Wunderlich, B. Kästner, *AIP Adv.* **8**, 1–7 (2018)
79. S. J. Orfanidis, <https://www.ece.rutgers.edu/~orfanidi/ewa/ch01.pdf>, (zuletzt aufgerufen, 10. 09. 2020) (2016)
80. J. M. Bartell, D. H. Ngai, Z. Leng, G. D. Fuchs, *Nat. Commun.* **6** (2015)
81. T. Janda, J. Godinho, T. Ostatnicky, E. Pfitzner, G. Ulrich, A. Hoehl, S. Reimers, Z. Soban, T. Metzger, H. Reichlova, V. Novák, R. P. Campion, J. Heberle, P. Wadley, K. W. Edmonds, O. J. Amin, J. S. Chauhan, S. S. Dhesi, F. Maccherozzi, *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 094413-1–9 (2020)
82. F. Hecht, *J. Numer. Math.* **20**, 251–265 (2012)
83. S. Tsuda, S. Yamaguchi, Y. Kanamori, H. Yugami, *Opt. Express*. **26**, 6899 (2018)
84. A. A. Govyadinov, I. Amenabar, F. Huth, P. S. Carney, R. Hillenbrand, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1526–1531 (2013)
85. F. Huth, A. Govyadinov, S. Amarie, W. Nuansing, F. Keilmann, R. Hillenbrand, *Nano Lett.* **12**, 3973–3978 (2012)
86. K. B. Tolpygo, *Ukranian J. Phys.* **509**, 93–102 (1950)
87. K. Huang, *Nature*. **167**, 779–780 (1951)
88. D. L. Mills, E. Burstein, *Reports Prog. Phys.* **37**, 817–926 (1974)
89. T. Judson, T. Llc, http://www.teledynejudson.com/prods/Documents/MCT_shortform_Dec2002.pdf, (zuletzt aufgerufen, 21. 02. 2021)
90. Z. Fei, A. S. Rodin, W. Gannett, S. Dai, W. Regan, M. Wagner, M. K. Liu, A. S. McLeod, G. Dominguez, M. Thiemens, A. H. Castro Neto, F. Keilmann, A. Zettl, R. Hillenbrand, M. M. Fogler, D. N. Basov, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 821–825 (2013)
91. J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193–335 (1969)
92. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*. **306**, 666–669 (2004)
93. O. V. Yazyev, A. Kis, *Mater. Today*. **18**, 20–30 (2015)
94. A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 155413-1–8 (2011)
95. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805-1–4 (2010)

96. J. Mann, Q. Ma, P. M. Odenthal, M. Isarraraz, D. Le, E. Preciado, D. Barroso, K. Yamaguchi, G. von Son Palacio, A. Nguyen, T. Tran, M. Wurch, A. Nguyen, V. Klee, S. Bobek, D. Sun, T. F. Heinz, T. S. Rahman, R. Kawakami, *et al.*, *Adv. Mater.* **26**, 1399–1404 (2014)
97. Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699–712 (2012)
98. J. Mann, D. Sun, Q. Ma, J.-R. Chen, E. Preciado, T. Ohta, B. Diaconescu, K. Yamaguchi, T. Tran, M. Wurch, K. Magnone, T. F. Heinz, G. L. Kellogg, R. Kawakami, L. Bartels, *Eur. Phys. J. B.* **86**, 226 (2013)
99. P. Patoka, G. Ulrich, A. E. Nguyen, L. Bartels, P. A. Dowben, V. Turkowski, T. S. Rahman, P. Hermann, B. Kästner, A. Hoehl, G. Ulm, E. Rühl, *Opt. Express.* **24**, 1154 (2016)
100. A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. You, G.-H. H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller, J. C. Hone, *Nat. Mater.* **12**, 554–561 (2013)
101. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* **10**, 1271–1275 (2010)
102. D. Kotekar-Patil, J. Deng, S. L. Wong, C. S. Lau, K. E. J. Goh, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 0135081–013508-1–5 (2019)
103. C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, *ACS Nano.* **4**, 2695–2700 (2010)
104. N. Scheuschner, O. Ochedowski, A. M. Kaulitz, R. Gillen, M. Schleberger, J. Maultzsch, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 125406-1–6 (2014)
105. T. J. Wieting, J. L. Verble, *Phys. Rev. B.* **3**, 4286–4292 (1971)
106. R. F. Frindt, *J. Appl. Phys.* **37**, 1928–1929 (1966)
107. Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 11093–11097 (2011)
108. Y. H. Lee, X. Q. Zhang, W. Zhang, M. T. Chang, C. Te Lin, K. Di Chang, Y. C. Yu, J. T. W. Wang, C. S. Chang, L. J. Li, T. W. Lin, *Adv. Mater.* **24**, 2320–2325 (2012)
109. P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L. P. Biró, *Carbon N. Y.* **46**, 1435–1442 (2008)
110. S. Berweger, D. M. Nguyen, E. A. Muller, H. A. Bechtel, T. T. Perkins, M. B. Raschke, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18292–18295 (2013)
111. M. Wagner, Z. Fei, A. S. McLeod, A. S. Rodin, W. Bao, E. G. Iwinski, Z. Zhao, M. Goldflam, M. Liu, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, A. H. Castro Neto, C. N. Lau, S. Amarie, F. Keilmann, D. N. Basov, *Nano Lett.* **14**, 894–900 (2014)
112. Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, M. K. Stewart, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, M. J. Tauber, A. H. Castro-Neto, C. N. Lau, F. Keilmann, D. N. Basov, *Nano Lett.* **11**, 4701–4705 (2011)
113. A. Scholz, T. Stauber, J. Schliemann, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 035135-1–6 (2013)

114. I. D. Barcelos, H. A. Bechtel, C. J. S. de Matos, D. A. Bahamon, B. Kaestner, F. C. B. Maia, R. O. Freitas, *Adv. Opt. Mater.* **8**, 1–16 (2020)
115. S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, J. Wu, *Nano Lett.* **12**, 1–14 (2012)
116. N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang, H. Zhao, *Nanoscale.* **6**, 4915–4919 (2014)
117. J. Mannhart, D. H. a Blank, H. Y. Hwang, *MRS Bull.* **33**, 1027–1034 (2008)
118. L. Cheng, D.-L. Wang, S.-Y. Dai, Y.-D. Yan, X. Fan, L. Wei, C.-G. Zeng, *J. Infrared Millim. Waves.* **36**, 534–537 (2017)
119. S. P. Thiel, Dissertation, Universität Augsburg (2009)
120. M. Lewin, C. Baeumer, F. Gunkel, A. Schwedt, F. Gaussmann, J. Wueppen, P. Meuffels, B. Jungbluth, J. Mayer, R. Dittmann, R. Waser, T. Taubner, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802834 (2018)
121. P. McArdle, D. J. Lahneman, A. Biswas, F. Keilmann, M. M. Qazilbash, *Phys. Rev. Res.* **2**, 023272-1–14 (2020)
122. W. Luo, M. Boselli, J. M. Poumirol, I. Ardizzone, J. Teyssier, D. van der Marel, S. Gariglio, J. M. Triscone, A. B. Kuzmenko, *Nat. Commun.* **10** (2019)
123. A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *Nature.* **427**, 423–427 (2004)
124. K. W. A. Wirtz, *Annu. Rev. Biochem.* **60**, 73–99 (1991)
125. F. Baumgart, B. Kluge, C. Ullrich, J. Vater, D. Ziessow, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **177**, 998–1005 (1991)
126. P. Singh, S. S. Cameotra, *Trends Biotechnol.* **22**, 142–146 (2004)
127. B. Kästner, C. M. Johnson, P. Hermann, M. Kruskopf, K. Pierz, A. Hoehl, A. Hornemann, G. Ulrich, J. Fehmel, P. Patoka, E. Rühl, G. Ulm, *ACS Omega.* **3**, 4141–4147 (2018)
128. X. D. Zhu, H. Suhr, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B.* **35**, 3047–3050 (1987)
129. C. M. Johnson, S. Baldelli, *Chem. Rev.* **114**, 8416–8446 (2014)
130. J. F. Nagle, S. Tristram-Nagle, *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Biomembr.* **1469**, 159–195 (2000)
131. J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-González, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenović, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Zurutuza Elorza, N. Camara, F. J. G. de Abajo, R. Hillenbrand, F. H. L. Koppens, *Nature.* **487**, 77–81 (2012)
132. Z. Fei, A. S. Rodin, G. O. Andreev, W. Bao, A. S. McLeod, M. Wagner, L. M. Zhang, Z. Zhao, M. Thiemens, G. Dominguez, M. M. Fogler, A. H. C. Neto, C. N. Lau, F. Keilmann, D. N. Basov, *Nature.* **487**, 82–85 (2012)
133. T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, *Chem. Phys. Lett.* **476**, 125–134 (2009)
134. Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, *Nat. Phys.* **5**, 722–726 (2009)
135. M. Jablan, H. Buljan, M. Soljačić, *Phys. Rev. B.* **80**, 245435-1–7 (2009)

136. Z. Fei, E. G. Iwinski, G. X. Ni, L. M. Zhang, W. Bao, A. S. Rodin, Y. Lee, M. Wagner, M. K. Liu, S. Dai, M. D. Goldflam, M. Thiemens, F. Keilmann, C. N. Lau, A. H. Castro-Neto, M. M. Fogler, D. N. Basov, *Nano Lett.* **15**, 4973–4978 (2015)
137. F. C. B. Maia, B. T. O’Callahan, A. R. Cadore, I. D. Barcelos, L. C. Campos, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Deneke, A. Belyanin, M. B. Raschke, R. O. Freitas, *Nano Lett.* **19**, 708–715 (2019)

Abkürzungsverzeichnis

1L	Monolage
2DEG	Zweidimensionales Elektronengas, von <u>2-dimensional electron gas</u> , auch: 2D electron gas
2L	Bilage
AFM	Rasterkraftmikroskop, von <u>atomic force microscope</u> , auch: Rasterkraftmikroskopie, <u>atomic force microscopy</u>
ANE	anomaler Nernst-Effekt, auch: <u>anomalous Nernst effect</u>
ATR	abgeschwächte Totalreflexion, von <u>attenuated total reflection</u>
BESSY	<u>Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung</u>
CVD	<u>Chemical Vapor Deposition</u> , chemische Abscheidung aus der Gasphase
<i>d</i> -DSPC	1,2-Distearoyl- <i>d</i> ₇₀ - <i>sn</i> -glycero-3-phosphocholin 1,1,2,2- <i>d</i> ₄ - <i>N,N,N</i> -trimethyl- <i>d</i> ₉
FPA	<u>focal plane array</u>
FTIR-	<u>Fourier-Transform-Infrarot-</u>
FWHM	Halbwertsbreite, von <u>full width at half maximum</u>
HSI	<u>Hyperspektrales Imaging</u> , auch: hyperspectral imaging, Aufnahme von Spektren an jedem Bildpunkt einer abgerasterten Probe.
HZB	<u>Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie</u>
IR	<u>Infrarot</u>
IRRAS	Infrarot Reflexions-Absorptions-Spektroskopie von <u>infrared reflection/absorption spectroscopy</u>
LAO	Lanthanaluminat LaAlO ₃
MCT	mercury cadmium telluride, Quecksilber-Cadmium-Tellurid, Halbleitermaterial für IR-Detektoren
MLS	<u>Metrology Light Source</u> , Elektronenspeicherring der PTB in Berlin-Adlershof
MSE	Magneto-Seebeck-Effekt

NEP	Rausch-Äquivalenz-Leistung (eines MCT-Detektors), von <u>n</u> oise- <u>e</u> quivalent <u>p</u> ower
PPP-NCSTAu	<u>P</u> oint <u>P</u> robe® <u>P</u> lus <u>N</u> on- <u>C</u> ontact / <u>S</u> oft <u>T</u> apping Mode - <u>Au</u> Coating (pyramidale AFM-Spitzen für Non-Contact- und Tapping-Betrieb mit Goldbeschichtung auf Ober- und Unterseite)
PTB	<u>P</u> hysikalisch- <u>T</u> echnische <u>B</u> undesanstalt, deutsches Metrologieinstitut
PTE	<u>P</u> hoto- <u>t</u> hermoelektrisch, von <u>p</u> hoto <u>t</u> hermo <u>e</u> lectric
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop, auch: <u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskopie
SINS	synchrotronstrahlungsbasierte <u>I</u> nfrarot <u>n</u> ano- <u>S</u> pektroskopie
SPP	Oberflächenplasmonenpolaritonen, von <u>s</u> urface <u>p</u> lasmon <u>p</u> olaritons
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis, von signal-to-noise ratio
STO	Strontiumtitanat SrTiO ₃
SR	Synchrotronstrahlung, von <u>s</u> ynchrotron <u>r</u> adiation
s-SNOM	Streulicht-Nahfeldmikroskop (und -mikroskopie), von <u>s</u> cattering-type <u>S</u> canning <u>n</u> ear-field <u>o</u> ptical <u>m</u> icroscope
VSFS	Summenfrequenzspektroskopie, von <u>V</u> ibrational <u>s</u> um <u>f</u> requency <u>s</u> pectroscopy

Übersetzungen

Einige der in dieser Arbeit verwendeten Fachbegriffe sind in der englischsprachigen Literatur etabliert, wurden jedoch im Text ins Deutsche übersetzt. Im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit gibt die folgende Zusammenstellung eine Übersicht und Erklärung über diese Begriffe, bei denen häufig auch im Deutschen keine Übersetzungen verwendet wurden. Außerdem enthalten sind nicht übersetzte Bezeichnungen, bei denen die englischen Fachbegriffe beibehalten wurden.

apex	Spitzenscheitel / Scheitelpunkt (einer AFM-Spitze)
bright mode	Leuchtzustand
bulk	makroskopische Menge / Volumen
Center-Burst	Bereich des größten Maximums eines Interferogramms
compressed sensing	komprimierte Datenerfassung
confined light source	räumlich begrenzte Lichtquelle
cross-linked	quervernetzt
dark mode	Dunkelzustand
evanescence	Evaneszenz
exfoliation	Abblätterung
feature	Merkmal
hyperspectral imaging	hyperspektrale Abbildung
in-plane	in der Ebene
lightning rod	Blitzableiter
out-of-plane	aus der Ebene heraus
pristine [not cross-linked]	unbehandelt [nicht quervernetzt]

Übersetzungen

ray tracing	Raytracing, Strahlverfolgung
tip-sample interaction	Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche
tapping-mode	Klopfbetrieb, Tapping-Modus
sparce	dünnbesetzt
spin-coating	Rotationsbeschichtung, auch: Schleuderbeschichtung

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen mit Bezug auf Nahfeldmikroskopie

P. Hermann, A. Hoehl, **G. Ulrich**, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kästner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Rühl, G. Ulm

„Characterization of semiconductor materials using synchrotron radiation-based near-field infrared microscopy and nano-FTIR spectroscopy“

Opt. Express **22**, 17948-17958 (2014)

K. Yamamoto, R. Flesch, T. Ohigashi, S. Hedtrich, A. Klossek, P. Patoka, **G. Ulrich**, S. Ahlberg, F. Rancan, A. Vogt, U. Blume-Peytavi, P. Schrade, S. Bachmann, M. Schäfer-Korting, N. Kosugi, E. Rühl

„Selective Probing of the Penetration of Dexamethasone into Human Skin by Soft X-ray Spectromicroscopy“

Anal. Chem. **87**, 6173–6179 (2015)

P. Patoka, **G. Ulrich**, A. E. Nguyen, L. Bartels, P. A. Dowben, V. Turkowski, T. S. Rahman, P. Hermann, B. Kästner, A. Hoehl, G. Ulm, E. Rühl

„Nanoscale plasmonic phenomena in CVD-grown MoS₂ monolayer revealed by ultra-broadband synchrotron radiation based nano-FTIR spectroscopy and near-field microscopy“

Opt. Express **24**, 1154-1164 (2016)

P. Hermann, B. Kästner, A. Hoehl, V. Kashcheyevs, P. Patoka, **G. Ulrich**, J. Feikes, M. Ries, T. Tydecks, B. Beckhoff, E. Rühl, G. Ulm

„Enhancing the sensitivity of nano-FTIR spectroscopy“

Opt. Express **25**, 16574-16588 (2017)

B. Kästner, C. M. Johnson, P. Hermann, M. Kruskopf, K. Pierz, A. Hoehl, A. Hornemann, **G. Ulrich**, J. Fehmel, P. Patoka, E. Rühl, G. Ulm

„Infrared Nanospectroscopy of Phospholipid and Surfactin Monolayer Domains“

ACS Omega **3**, 4141–4147 (2018)

B. Kästner, F. Schmähling, A. Hornemann, **G. Ulrich**, A. Hoehl, M. Kruskopf, K. Pierz, M. B. Raschke, G. Wübbeler, C. Elster

„*Compressed sensing FTIR nano-spectroscopy and nano-imaging*“

Opt. Express **26**, 18115–18124 (2018)

A. Lipatov, M. J. Loes, H. Lu, J. Dai, P. Patoka, N. S. Vorobeva, D. S. Muratov, **G. Ulrich**, B. Kästner, A. Hoehl, G. Ulm, X. C. Zeng, E. Rühl, A. Gruverman, P. A. Dowben, A. Sinitskii,

„*Quasi-1D TiS₃ Nanoribbons: Mechanical Exfoliation and Thickness-Dependent Raman Spectroscopy*“

ACS Nano **12**, 12713–12720 (2018)

J. Barnett, M. Rose, **G. Ulrich**, M. Lewin, B. Kästner, A. Hoehl, R. Dittmann, F. Gunkel, T. Taubner,

„*Phonon-Enhanced Near-Field Spectroscopy to Extract the Local Electronic Properties of Buried 2D Electron Systems in Oxide Heterostructures*“

Adv. Funct. Mater. **30**, 2004767 (2020)

T. Janda, J. Godinho, T. Ostatnický, E. Pfitzner, **G. Ulrich**, A. Hoehl, S. Reimers, Z. Šobán, T. Metzger, H. Reichlová, V. Novák, R. P. Campion, J. Heberle, P. Wadley, K. W. Edmonds, O. J. Amin, J. S. Chauhan, S. S. Dhesi, F. Maccherozzi, R. M. Otxoa, P. E. Roy, K. Olejník, P. Nemeč, T. Jungwirth, B. Kästner, J. Wunderlich

„*Magneto-Seebeck microscopy of domain switching in collinear antiferromagnet CuMnAs*“

Phys. Rev. Mater. **4**, 094413-1–9 (2020)

G. Ulrich, E. Pfitzner, A. Hoehl, J.-W. Liao, O. Zadvorna, G. Schweicher, H. Siringhaus, J. Heberle, B. Kästner, J. Wunderlich, D. Venkateshvaran,

„*Thermoelectric nanospectroscopy for the imaging of molecular fingerprints*“
Nanophotonics. **9**, 4347–4354 (2020)

Vorträge

DPG Frühjahrstagung 2015 Berlin:

Near-field microscopy and nano-FTIR spectroscopy on monolayer MoS₂ grown on periodically poled LiNbO₃

Georg Ulrich, Piotr Patoka, Peter Hermann, Bernd Kästner, Ariana Nguyen, Tom Scott, Arne Hoehl, Ludwig Bartels, Peter Dowben, Gerhard Ulm, Eckart Rühl

DPG Frühjahrstagung 2019 Regensburg:

Hyperspectral nano-imaging applied to s-SNOM enabled by compressed sensing

Georg Ulrich, Bernd Kästner, Franko Schmäling, Andrea Hornemann, Arne Hoehl, Mattias Kruskopf, Klaus Pierz, Markus B. Raschke, Gerd Wübbeler, Clemens Elster

Bunsentagung 2019 Jena:

Contrast enhancement mechanism in infrared near-field microscopy using graphene-substrates

G. Ulrich, B. Kästner, M. Johnson, M. Kruskopf, K. Pierz, A. Hoehl, A. Hornemann, P. Patoka, E. Rühl, G. Ulm

Poster

DPG Frühjahrstagung 2014 Dresden:

Scanning near-field optical microscopy and nano-FTIR spectroscopy on sub-nanometer MoS₂ structures by using synchrotron radiation

Georg Ulrich, Piotr Patoka, Peter Hermann, Ariana Nguyen, John Mann, Arne Hoehl, Burkhard Beckhoff, Ludwig Bartels, Peter Dowben, Gerhard Ulm, and Eckart Rühl

X-ray and Neutron Scattering and Spectroscopies in Ferroelectric and Multiferroic Research V 2019 London:

Near-field-IR spectroscopy: Towards mechanical strain nanoscopy of a polycrystalline PZT Lamella

Georg Ulrich, Arne Hoehl, Andrea Hornemann, Bernd Bayerlein, Axel Kranzmann, Bernd Kästner