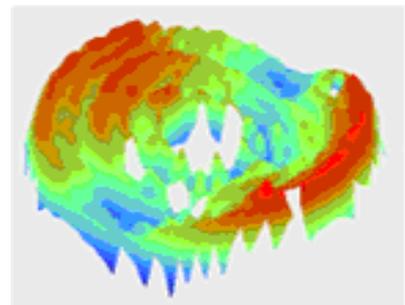

Teil I

Aufbau eines UHV-Mikroskops mit Parabolspiegeloptik



Im ersten Teil der Arbeit werden zunächst die notwendigen theoretischen Grundlagen der Nahfeldmikroskopie und speziell der Verstärkung des Ramansignals durch eine feine Metallspitze erläutert. Nach einem Vergleich mit bereits gängigen Techniken wird das Konzept des neuen Instruments vorgestellt. Anschließend wird der Aufbau des Hochauflösungsmikroskops für die Beobachtung spitzenverstärkter optischer Prozesse im Ultrahochvakuum im Detail beschrieben.

Kapitel 1 – Allgemeine Grundlagen

1.1 Auflösungsvermögen optischer Instrumente

Eine punktförmige Lichtquelle wird beugungsbedingt auf einen ausgedehnten Fleck abgebildet, wodurch die optimale Bildqualität, die mit einem optischen Instrument erzielt werden kann, definiert ist [31]. Für einen optischen Aufbau wie in Abbildung 1.1 mit einer kreisförmigen Eintrittsöffnung mit dem Durchmesser D im Abstand f von der Bildebene beträgt der Radius der Airy-Scheibe:

$$r = 1,22 \frac{f \lambda}{D} . \quad (1.1)$$

Solange der kritische Winkel θ , unter dem das erste Beugungsminimum auftritt, klein ist, d. h. näherungsweise $\sin \theta = \theta$ und ist, gilt:

$$\theta = 1,22 \frac{\lambda}{D} . \quad (1.2)$$

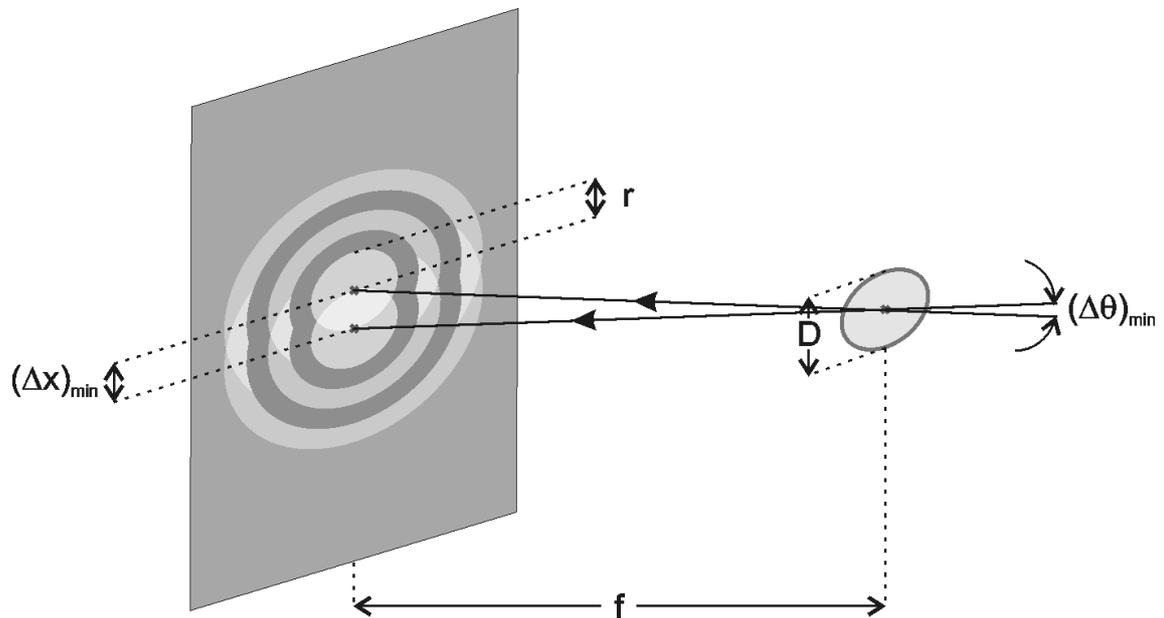


Abb. 1.1 Beugungsbedingte Auflösungsgrenze optischer Instrumente.

Nach dem Rayleighschen Kriterium sind zwei inkohärente Punktquellen gerade noch getrennt wahrnehmbar, wenn das Zentrum der einen Airy-Scheibe mit dem ersten Minimum des zweiten Airy-Musters übereinstimmt. Demnach beträgt der kleinste auflösbare Abstand $(\Delta x)_{\min}$:

$$(\Delta x)_{\min} = 1,22 \frac{f \lambda}{D} . \quad (1.3)$$

Das Auflösungsvermögen eines optischen Instruments wird üblicherweise als $(\Delta x)_{\min}$ bzw. $(\Delta \theta)_{\min}$ definiert. Zur Optimierung des Auflösungsvermögens sollte also eine Linse mit einem möglichst kleinen Verhältnis von Brennweite f zu Apertur D , d. h. mit maximaler numerischer Apertur, verwendet werden. Dennoch liegt die Auflösungsgrenze dann noch im-

mer in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts. Eine weitere Verbesserung der Auflösung wird daher nur noch durch die Verkürzung der Wellenlänge erreicht. Der Einsatz höherenergetischer Strahlung wie ultraviolettes Licht kann jedoch zu einer Beschädigung der Probe führen. Ein weiteres Problem stellt die Absorption des UV-Lichts durch optische Bauteile aus Glas dar.

Ein alternativer Ansatz zur Verkürzung der Wellenlänge ist die Verwendung eines Mediums mit größerer Brechzahl. In einem solchen Medium ist die Wellenlänge des Lichts um den Faktor $1/n$ kleiner als in Luft bzw. Vakuum. In sogenannten Immersionsmikroskopen wird der Raum zwischen Probe und Objektiv z. B. mit einem transparenten Öl gefüllt. Dadurch wird das Auflösungsvermögen des Mikroskops um den Faktor n erhöht.

Durch die Beobachtung nichtlinearer optischer Prozesse kann die Auflösungsgrenze ebenfalls herabgesetzt werden. Im Falle einer Zwei- oder Dreiphotonenabsorption hängt die Antwort der Probe quadratisch bzw. kubisch von der Intensität der beugungsbegrenzten Abbildung ab und hat folglich eine kleinere Halbwertsbreite [32-34].

Durch die oben aufgeführten Maßnahmen wird die Größe des Beugungsbilds zwar verringert, für eine Abbildung mit Nanometerauflösung reichen sie aber dennoch nicht aus. Diese Größenordnung wird mit fernfeldoptischen Methoden nur durch die STED-Mikroskopie (engl. Stimulated Emission Depletion) [35] erreicht. Hier werden Farbstoffmoleküle zunächst mit einem Laserpuls elektronisch angeregt, bevor sie im Randbereich des Fokus mit einem zweiten, ringförmigen Puls zur Emission stimuliert werden. Die anschließend detektierte Fluoreszenz stammt dann nur aus einem kleinen Bereich im Zentrum des Fokus.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Auflösung ist die Erzeugung eines optischen Nahfelds in Kombination mit einer rasterförmigen Untersuchung der Probe, was im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

1.2 Verbesserung der Auflösung durch Nahfeldkopplung

Jede Licht emittierende Quelle hat ein Nah- und ein Fernfeld; die Dipolstrahlung ist immer durch zwei Terme charakterisiert, die die Nah- und Fernfeldprozesse beschreiben. Für eine hohe räumliche Auflösung muss man eine feine Sonde möglichst nah an die Quelle bringen, um eine Nahfeldkopplung zu erreichen. Existiert eine solche Kopplung, funktioniert sie prinzipiell sowohl für die Anregung als auch für die Emission, d. h., die Sonde dient entweder zur Erzeugung eines Nahfelds oder zur Umwandlung eines bestehenden Nahfelds in Photonen, die im Fernfeld detektiert werden können. Die Abklinglänge des Nahfelds, und damit auch die durch rasterförmige Bewegung der Sonde über die Probenoberfläche erreichbare optische Auflösung, liegt im Bereich der Größe der beteiligten Strukturen.

Die Effizienz der Nahfeldkopplung wird durch die Resonanz lokaler Oberflächenplasmonen in der Sonde bedingt. Die Anregung der Oberflächenplasmonenmoden, die im folgenden Abschnitt genauer behandelt wird, hängt immer mit einer evaneszenten Welle zusammen. Bei letzterer handelt es sich dabei um ein elektromagnetisches Feld mit einer imaginären Impulskomponente des Wellenvektors $k_z = i|k_z|$ transversal zur Fortpflanzungsrichtung x der Welle. Aufgrund des imaginären Impulses breitet sich kein Photon in z -Richtung aus, obwohl das Feld existiert. Die Amplitude eines evaneszenten Felds (Gleichung (1.4)) fällt in z -Richtung exponentiell ab, daher existiert es nur im Nahfeld der Oberfläche, an der es generiert wird.

$$e^{i(k-\omega t)} = e^{i(k_x x + k_y y - \omega t)} e^{-|k_z| z}. \quad (1.4)$$

$$k^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2. \quad (1.5)$$

Um die Dispersionsbeziehung (Gleichung (1.5)) zu erfüllen, wird die Summe aus k_x^2 und k_y^2 größer als das Betragsquadrat des Wellenvektors k^2 . Unter der Bedingung 1.5 breitet sich eine Lichtwelle mit den Wellenlängen $\lambda_{(x, y)} < \lambda = 2\pi/k$ nur entlang der Oberfläche in (x, y) -Richtung aus.

Eine evaneszente Welle kann immer dann erzeugt werden, wenn die Bedingungen für die Ausbreitung des Lichts in z -Richtung nicht erfüllt sind wie z. B. bei der totalen internen Reflexion an der Grenzfläche zwischen einem dielektrischen Prisma und Luft. Dasselbe gilt für die Wechselwirkung mit allen Strukturen, die klein im Vergleich zur Wellenlänge des einfallenden Lichts sind, wie kleine Teilchen oder Öffnungen.

Diese allgemeinen Überlegungen gelten auch für Faser- bzw. Metallspitzen, deren scharfe Enden Durchmesser aufweisen, die deutlich kleiner als die Lichtwellenlänge sind. An deren Ende entstehen stark lokalisierte Nahfelder. Wird eine Probe in die unmittelbare Nähe eines solchen Nahfeldes gebracht und relativ zur Spitze gerastert, wird die optische Auflösung nur noch durch die Dimension des Nahfelds bestimmt.

In Abbildung 1.2 sind drei populäre Methoden zur Verbesserung des Auflösungsvermögens mittels einer Nahfeldkopplung schematisch dargestellt.

Photon-Rastertunnelmikroskopie

Für die Photon-Rastertunnelmikroskopie (PSTM, engl. Photon Scanning Tunneling Microscopy oder STOM, engl. Scanning Tunneling Optical Microscopy) [39, 40] wird ebenfalls eine dünn ausgezogene Glasfaser eingesetzt, die in diesem Fall aber nicht zur Beleuchtung sondern vielmehr zur Detektion eines evaneszenten Felds eingesetzt wird. Dieses kann beispielsweise durch totale interne Reflexion an der transparenten Probenoberfläche erzeugt werden. Wird die Spitze dem Nahfeld ausgesetzt, so können, analog zu den Elektronen im Rastertunnelmikroskop, Photonen in das Fernfeld tunneln und detektiert werden.

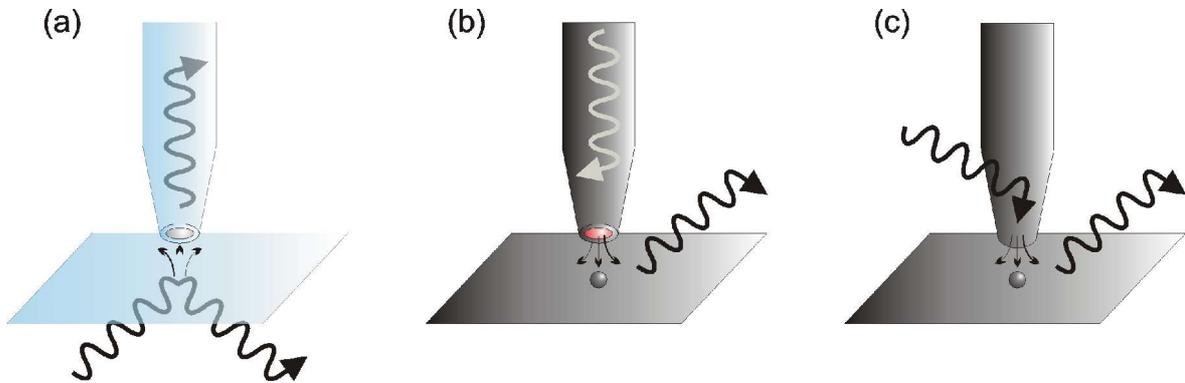


Abb. 1.2 Rasternahfeld-optische Methoden. (a) Dielektrische Glasfaser Spitze (PSTM, STOM), (b) Metallbeschichtete Glasfaser mit kleiner Öffnung am Ende (SNOM), (c) Feldverstärkung an einer Metallspitze (aSNOM).

Rasternahfeldmikroskopie mit Apertur

Historisch ist dies die erste Methode der Rasternahfeldmikroskopie. Bereits 1928 veröffentlichte Syng die Idee, ein winziges Loch mit einem Durchmesser von weniger als einer Wellenlänge in einem Metallschirm zu beleuchten und so ein Nahfeld zu erzeugen [36]. Dieser Ansatz konnte damals jedoch technisch nicht umgesetzt werden. Erst über ein halbes Jahrhundert später führte er zur Entwicklung der Rasternahfeldmikroskopie mit Apertur [4, 5].

Heute werden für SNOM dünn ausgezogene metallbeschichtete Glasfasern mit einer kleinen Öffnung an der Spitze verwendet [37]. In ihnen wird das Licht zur Spitze geleitet, das als ein evaneszentes Feld aus der Spitze austritt. Die minimale Auflösung wird hierbei nicht etwa durch den Durchmesser der Öffnung sondern durch die Eindringtiefe des Lichts in den Metallmantel begrenzt und beträgt ~ 30 nm [38].

Rasternahfeldmikroskopie ohne Apertur

Das Einbringen einer feinen Metallspitze mit einem Kurvenradius, der kleiner als die Lichtwellenlänge ist, in einen fokussierten Laserstrahl erzeugt ebenfalls ein Nahfeld. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Probe sowohl durch das Fernfeld mit einem entsprechend großen Fokus als auch durch das Nahfeld der Spitze (vorwiegend im Zentrum des Fokus) belichtet wird. Das zu messende Signal setzt sich also aus dem Fern- und dem Nahfeldsignal zusammen. Der Kontrast zwischen den beiden Signalbeiträgen wird allerdings durch eine oft hohe Verstärkung des elektromagnetischen Nahfelds der Spitze, die später noch genauer beschrieben wird, gesteigert.

SNOM ohne Apertur [20-22] bietet gegenüber der Aperturmethode einige Vorteile. Das räumliche Auflösungsvermögen ist durch den kleineren Spitzenradius der Metallspitze im Vergleich zur metallbeschichteten Glasfaser größer. Bei der Wahl der Anregungswellenlänge ist man ebenfalls flexibler. Eine Glasfaser hat abhängig von ihrem Kerndurchmesser eine maximale durchlässige Wellenlänge, während die Metallspitze durch eine externe Optik mit Licht einer beliebigen Wellenlänge beleuchtet werden kann. Die einzige Einschränkung ist, dass die verwendete Wellenlänge im Bereich der Oberflächenplasmonenresonanz der Spitze über dem Substrat liegen muss.

1.3 Oberflächenplasmonen

Ein Plasmon ist das Quant der kollektiven Schwingung der freien Elektronen eines elektrisch leitfähigen Mediums bezüglich der positiven Ionenrümpfe. Ist ein Plasmon an die Grenzfläche zu einem dielektrischen Medium gebunden, so bezeichnet man es als Oberflächenplasmon. In Abbildung 1.3 ist die Dispersionsbeziehung der Oberflächenplasmonen und des p-polarisierten in x -Richtung einfallenden Lichts im dielektrischen Medium aufgetragen.

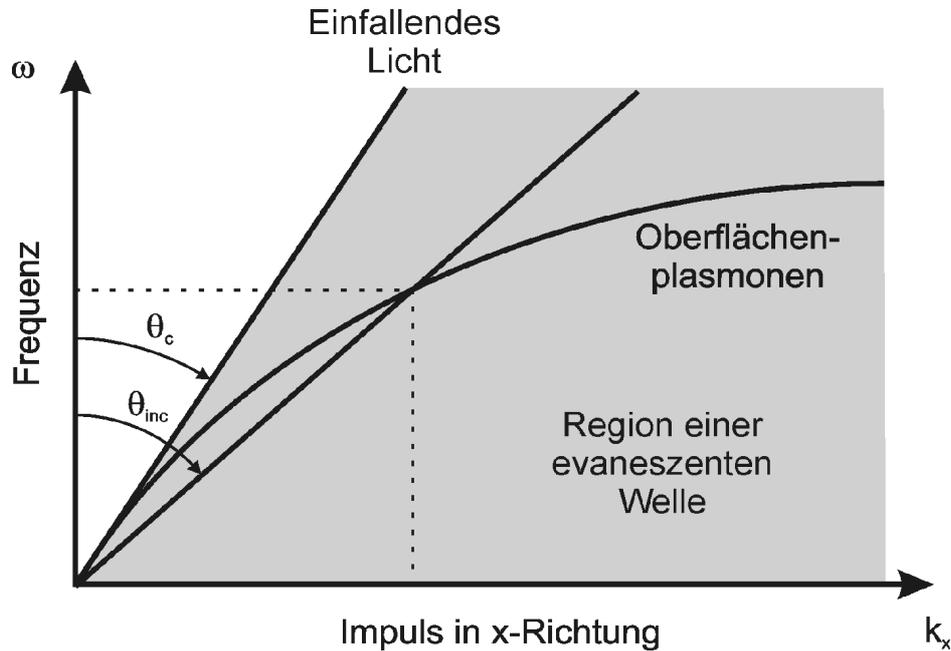


Abb. 1.3 Dispersionsbeziehung der Oberflächenplasmonen.

$$k_{OP} = \frac{\hbar \omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{Substrat}(\omega) \epsilon_{Medium}}{\epsilon_{Substrat}(\omega) + \epsilon_{Medium}}} . \quad (1.6)$$

$$k_x = n \frac{\hbar \omega}{c} \sin \theta_{inc} . \quad (1.7)$$

Die Anregung eines Oberflächenplasmons an einer ebenen Fläche kann niemals durch direkt einfallendes Licht erfolgen, da keine Impulserhaltung, d. h. $k_x \neq k_{OP}$ gegeben ist. Der nötige fehlende Impuls in Ausbreitungsrichtung kann durch Erzeugung eines evaneszenten Felds, z. B. durch die interne Totalreflexion an einem Glasprisma, ergänzt werden [41, 42]. Die Erfüllung der Dispersionsrelation ist streng an den Einfallswinkel θ_{inc} und die Wellenlänge des Lichts sowie die Brechungsindices von Metall und Prisma gebunden. In Abbildung 1.4 ist der Reflexionsgrad an einem silberbeschichteten Glasprisma aufgetragen

[43]. Bei Winkeln, die größer als der kritische Winkel der Totalreflexion θ_c sind, beträgt der Reflexionsgrad nahezu 1. Nur unter dem charakteristischen Einfallswinkel der Oberflächenplasmonenresonanz wird die Photonenenergie für deren Anregung übertragen, was zu einer wesentlichen Verringerung des Reflexionsgrads führt.

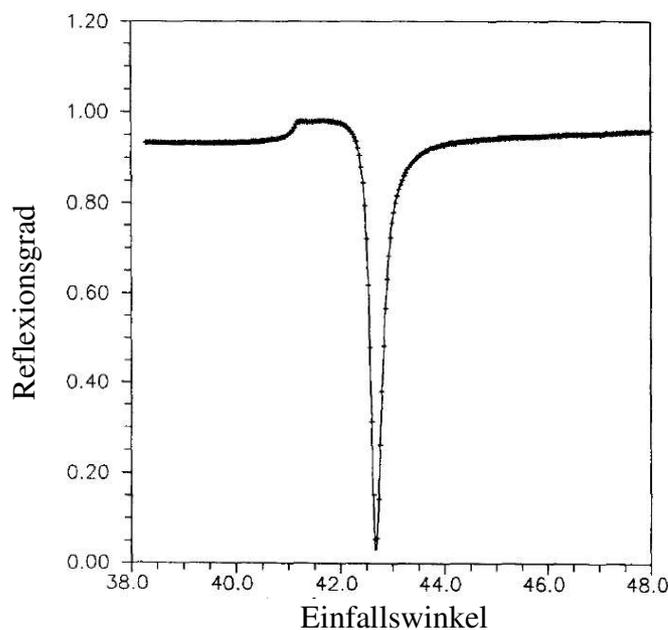


Abb. 1.4 *ATR-Spektrum eines silberbeschichteten Glasprismas für p-polarisiertes Laserlicht der Wellenlänge 633 nm [41].*

Eine Änderung der Krümmung einer Grenzfläche führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz der Oberflächenplasmonen. Je stärker die Oberfläche gekrümmt ist, desto mehr verschiebt sich die Resonanz zu kleineren Frequenzen. Dies kann durch eine bei der Auslenkung der Elektronen kleinere verbleibende positive Ladung, die zu einer geringeren Rückstellkraft führt, veranschaulicht werden. Diese Verschiebung sorgt für die Entstehung räumlich begrenzter Plasmonenmoden, sogenannter lokaler Oberflächenplasmonen, an stark gekrümmten Strukturen. Sind diese Strukturen deutlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts, so können sie ein starkes Nahfeld erzeugen. Dieses enthält in der Regel ein

breites Spektrum an Wellenvektoren, so dass die Impulserhaltung immer gewährleistet ist und damit auch eine effiziente Kopplung zwischen dem Feld der lokalen Oberflächenplasmonen und dem Fernfeld der Photonen.

1.4 Feldverstärkung

Die Verstärkung eines elektromagnetischen Felds durch Anregung lokaler Oberflächenplasmonen in geeigneten Strukturen wie Verbindungsstellen zwischen kleinen Partikeln und Oberflächen wurde schon vor über zwei Jahrzehnten theoretisch behandelt [44, 45]. Die Wechselwirkung von Teilchen, deren Dimensionen kleiner als die Anregungswellenlänge sind, mit der elektromagnetischen Strahlung kann durch die Induktion eines oszillierenden Dipols im Zentrum des Teilchens beschrieben werden. Das Nahfeld eines sphärischen Partikels mit dem Radius R wird gegenüber dem einfallenden Fernfeld um den Faktor g_0 verstärkt [46-48].

$$\vec{\mu}(\omega_{inc}) = R^3 g_0 \vec{E}_{inc} \quad ; \quad g_0 = \frac{\epsilon_{Substrat} - \epsilon_{Medium}}{\epsilon_{Substrat} + 2\epsilon_{Medium}}. \quad (1.8)$$

Der Resonanzfall tritt nach Gleichung (1.8) im umgebenden Medium Luft bzw. Vakuum bei $\epsilon_{Substrat}(\omega) = -2$ ein. Im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums ist zwar für die meisten Metalle $\epsilon(\omega) \ll 0$, einige erfüllen aber dennoch in bestimmten Wellenlängenbereichen die Resonanzbedingung. So tragen für Kupfer, Silber und Gold bei diesen Frequenzen die Zwischenbandübergänge 3d–4sp, 4d–5sp bzw. 5d–6sp zur dielektrischen Funktion bei.

Zur Abschätzung der Feldverstärkung durch eine feine Metallspitze mit einem Kurvenradius R kann diese näherungsweise als sphärisches Teilchen mit demselben Radius angesehen werden. Kommt ein solches Teilchen in die Nähe einer elektrisch leitenden Oberfläche, wie im Falle einer Tunnelspitze über einem ebenen Substrat, so können die lokalen

Oberflächenplasmonen des Teilchens mit den Oberflächenplasmonen der ebenen Oberfläche in Wechselwirkung treten. Dadurch entsteht eine neue Serie elektromagnetischer Moden, die in der Lücke zwischen Teilchen und Oberfläche lokalisiert sind [17, 18]. Eine ausreichende Kopplung zwischen Teilchen und Substrat ermöglicht eine optische Anregung dieser Moden und somit eine vergleichsweise hohe Verstärkung des Nahfelds. Dabei spielt nun die Richtung des elektrischen Feldvektors, d. h. die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts, eine wichtige Rolle, wie Abbildung 1.5 veranschaulicht. Eine große longitudinale Komponente des elektrischen Felds in der Lücke führt zu einer maximalen Verstärkung, da der Feldvektor des Dipols im Teilchen dieselbe Richtung hat wie der im Substrat induzierte Dipol. Eine transversale Feldrichtung führt dagegen zu einer Knotenfläche unter dem Teilchen und einer weitgehenden Auslöschung der beiden Felder [49-52].

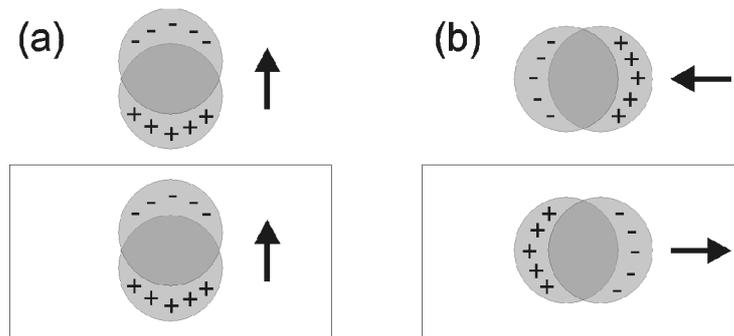


Abb. 1.5 Einfluss der Polarisationsrichtung auf die Feldverstärkung. (a) Longitudinale Polarisation, (b) Transversale Polarisation.

1.4.1 Laterale Ausdehnung des verstärkten Nahfelds

Zur Bestimmung der Abstandsabhängigkeit des verstärkten Nahfelds wird wiederum ein sphärisches Teilchen mit dem Radius R_s angenommen, in dessen Zentrum ein Dipol mit dem Feldverstärkungsfaktor g_0 induziert wird. Der Verstärkungsfaktor $g(R)$ nimmt mit der

entsprechend dem Nahfeld inversen dritten Potenz der Entfernung R vom Mittelpunkt des Teilchens ab:

$$g(R) = g_0 \left(\frac{R_S + d}{R} \right)^3. \quad (1.9)$$

Da die Intensität des Nahfelds proportional zum Quadrat ihrer Feldstärke ist, nimmt sie mit R^{-6} ab [53].

Betrachtet man nun ein sphärisches Teilchen über einer ebenen Oberfläche wie in Abbildung 1.6, ähnlich der Messanordnung eines Nahfeldmikroskops mit einer Metallspitze, so interessiert vor allem die Ausdehnung des Nahfelds vom Scheitel des Teilchens entlang der Oberfläche, da diese für die laterale Auflösung von aSNOM entscheidend ist. In diesem Fall gilt:

$$R = (r_0^2 + r^2)^{\frac{1}{2}} \quad ; \quad r_0 = R_S + d. \quad (1.10)$$

$$E(r) = E_0 g_0 \left(\frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2} \right)^3. \quad (1.11)$$

$$I(r) \propto E_0^2 g_0^2 \frac{r_0^6}{(r^2 + r_0^2)^3}. \quad (1.12)$$

Die relative Intensität des Nahfelds F_{NF} in Abhängigkeit vom Abstand r beträgt dann:

$$F_{NF}(r) = \frac{I_{NF}(r)}{I_{NF}(0)} = \left(1 + \frac{r^2}{(R_S + d)^2} \right)^{-3}. \quad (1.13)$$

Sie ist in Abbildung 1.7 (Kapitel 1.5.2) für die drei Radien $R_s = 10, 30$ und 50 nm bei einem Abstand von $d = 1$ nm graphisch dargestellt.

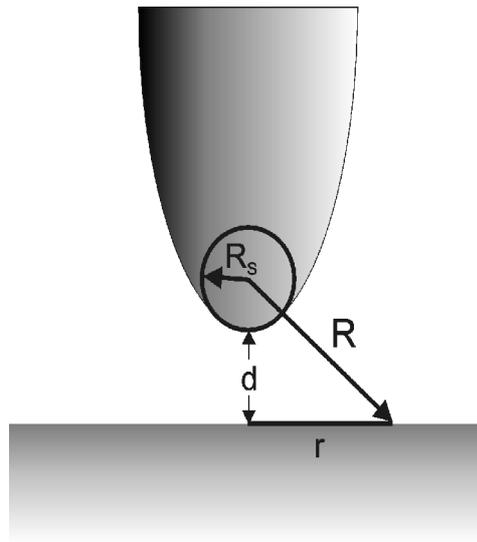


Abb. 1.6 Geometrische Parameter des Nahfelds einer Metallspitze über einer ebenen Substratoberfläche.

1.5 Spitzenverstärkte Ramanspektroskopie

Die spitzenverstärkte Ramanspektroskopie (TERS, engl. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) [23-26] bzw. -mikroskopie [27-30] sind recht junge Methoden zur lokalen Untersuchung von Oberflächen im Nanometerbereich. Die normale Ramanstreuung einer Monolage eines Adsorbats auf einem atomar glatten Substrat liefert wegen ihres kleinen Streuquerschnitts von $\sim 10^{-30}$ cm² und der geringen Anzahl der Moleküle im Fokus nur ein geringes Signal, das kaum messbar ist. TERS dagegen liefert zum Teil sehr intensive Ramanspektren, die eine eindeutige Identifizierung der Adsorbate, gegebenenfalls auch von Reaktionsprodukten, ermöglichen. Ein wesentliches Element einer TERS-Apparatur ist eine fei-

ne, ultrascharfe Metallspitze aus einem geeigneten Material. Diese Spitze, die gleichzeitig als Spitze eines STM oder AFM fungiert, dient als externer Verstärker des Ramansignals, der Fluoreszenz oder anderer optischer Prozesse. Durch Fokussierung einer geeigneten Lichtquelle auf die Metallspitze werden lokal Elektronenschwingungen (Oberflächenplasmonen) angeregt, die eine wesentliche Erhöhung der elektrischen Feldstärke in der Nähe der Spitze bewirken. Im Nahfeldbereich der Spitze werden alle optischen Prozesse mit einer entsprechend erhöhten Anregungsrate angetrieben. Ähnliches gilt für die Lichtstreuung und Fluoreszenz: Die Spitze wirkt wie eine Antenne und erhöht auch die abgestrahlte Intensität. Beide Effekte, die erhöhte Anregungs- und Strahlungsrate ergeben eine sehr hohe Gesamtverstärkung, aber nur für Substanzen in unmittelbarer Nähe des Spitzenscheitels. Für Ramanprozesse beträgt der Verstärkungsfaktor, abhängig vom Substratmaterial, durchschnittlich 10^4 – 10^5 . Mit TERS wurden maximale Ramanverstärkungen von $\sim 10^6$ [54], in einem Fall auch bis zu 10^9 [55] berichtet. Einige theoretische Berechnungen ergeben maximale Ramanverstärkungen von mehr als 10^{14} [56-66]. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit in Verbindung mit einer räumlichen Auflösung von 15–20 nm kann die Aufnahme der Ramanintensität während der Rasterung der Spitze über die Substratoberfläche auch für mikroskopische Untersuchungen der Probe eingesetzt werden [27-30, 66]. Zusätzlich zur spektralen Information liefern dann STM bzw. AFM simultan topographische Daten, beispielsweise über die Verteilung von Molekülen innerhalb des untersuchten Ausschnitts der Oberfläche.

1.5.1 Elektromagnetischer Mechanismus

Der Mechanismus der elektromagnetischen Verstärkung des Ramansignals beinhaltet drei nahezu zeitgleiche Schritte, die durch die Gleichungen (1.14) – (1.16) beschrieben werden [67].

$$\hbar\omega_L + (\text{TAS})[0] \longrightarrow (\text{TAS})[\text{LSP}(\hbar\omega_L)]. \quad (1.14)$$

$$(\text{TAS})[\text{LSP}(\hbar\omega_L)] \longrightarrow (\text{TA}^*\text{S})[0] \longrightarrow (\text{TAS})[\text{LSP}(\hbar\omega_L)]. \quad (1.15)$$

$$(\text{TAS})[\text{LSP}(\hbar\omega_{sc})] \longrightarrow (\text{TAS})[0] + \hbar\omega_{sc} \quad ; \quad \hbar\omega_{sc} = \hbar\omega_L \pm \hbar\Omega_v. \quad (1.16)$$

Im ersten Schritt wird in der Lücke zwischen Spitze und adsorbatbedecktem Substrat (TAS) ein einfallendes Photon ($\hbar\omega_L$) in ein lokales Oberflächenplasmon [$\text{LSP}(\hbar\omega_L)$] umgewandelt. Letzteres wird dann inelastisch an einem Adsorbatmolekül gestreut, d. h., das Molekül wird durch Absorption des Plasmons in einen virtuellen elektronisch angeregten Zustand A^* angehoben und relaxiert, verbunden mit dem Schwingungsübergang einer ramanaktiven Mode des Moleküls (mit der Schwingungsenergie $\hbar\Omega_v$), unter Anregung eines Oberflächenplasmons mit der Energie $\hbar\omega_{sc}$. Im letzten Schritt wird das lokale Oberflächenplasmon [$\text{LSP}(\hbar\omega_{sc})$] durch Emission eines Photons mit der Energie $\hbar\omega_{sc}$ vernichtet.

Wie bereits in Kapitel 1.4 beschrieben, wird durch Anregung eines LSP das elektromagnetische Nahfeld um den Faktor g_0 verstärkt. Da die Ramanverschiebung nur gering ist, können der Unterschied der dielektrischen Funktion des Systems (TAS) bei ω_L und ω_{sc} vernachlässigt und der Feldverstärkungsfaktor in beiden Fällen gleichgesetzt werden ($g_0 = g_{sc}$). Die Intensität des Ramansignals I_{TERS} ist also aufgrund der multiplikativ wirkenden Verstärkungen des einfallenden und des abgestrahlten Felds gegenüber der normalen Ramanintensität I_{NRS} um den Faktor g_0^4 erhöht.

$$I_{NRS}(\nu_{Raman}) = N \sigma |E(\nu_{inc})|^2. \quad (1.17)$$

$$g_0^2 g_{Raman}^2 \approx g_0^4. \quad (1.18)$$

$$I_{ERS}(\nu_{Raman}) = N \sigma g_0^4 |E(\nu_{inc})|^2. \quad (1.19)$$

1.5.2 Laterale Auflösung der spitzenverstärkten Ramanspektroskopie

Die Abstandsabhängigkeit der elektromagnetischen Ramanverstärkung lässt sich analog zur Herleitung der Ausdehnung des verstärkten Nahfelds in Kapitel 1.4.1 bestimmen. Die Intensität des verstärkten Ramansignals I_{ERS} ist als Folge des elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus proportional zur vierten Potenz des Feldverstärkungsfaktors g_0 ; daher nimmt die Ramanverstärkung $g(R)$, die von einem sphärischen Teilchen mit dem Radius R_S ausgeht, mit der Entfernung R von dessen Zentrum mit $[R_S/R]^{12}$ ab [53]. Die relative Ramanverstärkung F_{TER} als Funktion des radialen Abstands r vom Spitzenscheitel entlang der Oberfläche lautet also:

$$F_{TER}(r) = \frac{I_{TER}(r)}{I_{TER}(0)} = \left(1 + \frac{r^2}{(R_S + d)^2}\right)^{-6}. \quad (1.20)$$

Zum Vergleich sind die relative Nahfeldintensität und die relative Ramanverstärkung (bei $d = 1$ nm) in Abbildung 1.7 gemeinsam gegen die radiale Entfernung r aufgetragen. Daraus wird deutlich, dass durch die Aufnahme des Ramansignals eine besonders geringe Auflösung von aSNOM erreicht wird.

Ist auf der Substratoberfläche unter der Spitze eine Lage von Molekülen adsorbiert, so erfährt jedes von diesen eine andere, von seinem Abstand zur Spitze abhängige, Ramanverstärkung. In diesem Fall lautet das normalisierte Profil der TER-Intensität:

$$A_{TER}(r) = 1 - \left(1 + \frac{r^2}{(R_S + d)^2}\right)^{-5}. \quad (1.21)$$

$A_{TER}(r)$ zeigt an, welcher Anteil des Ramansignals aus der Fläche innerhalb des Rings mit dem Radius r stammt. Der Wirkungsradius der spitzenverstärkten Ramanspektroskopie

entspricht dann bei einem Abstand d der Spitze vom Substrat von 1 nm etwa der Hälfte des Spitzenradius, d. h., aus diesem Bereich stammen $\sim 50\%$ des gesamten Signals [54]. Dabei ist eine eventuelle Kopplung der Spitze mit dem Substrat, durch die das Feld weiter lokalisiert wird, nicht berücksichtigt. Bei einem typischen Spitzenradius von 10–100 nm ermöglicht dies also die Aufnahme von Ramanspektren mit einer lateralen Auflösung von wenigen Nanometern, weit unterhalb der Beugungsgrenze des sichtbaren Lichts.

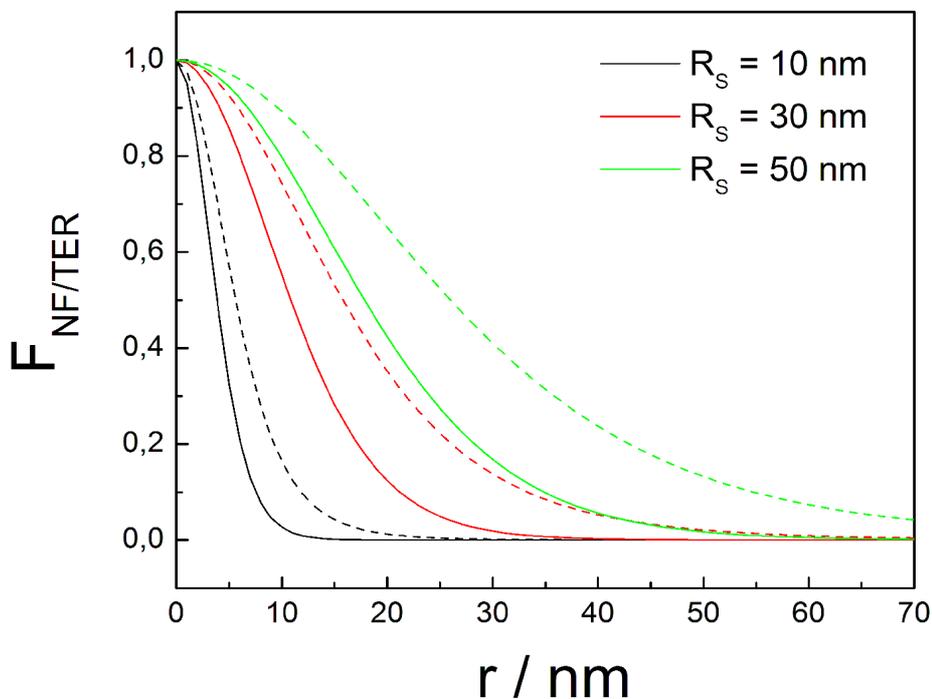


Abb. 1.7 Relative Nahfeldintensität (gestrichelte Linien) bzw. Ramanverstärkung (durchgezogene Linien) als Funktion der radialen Entfernung entlang der Substratoberfläche für Spitzenradien von 10, 30 und 50 nm berechnet nach Gleichung (1.12) bzw. (1.19).

Bei der Interpretation der TERS-Spektren muss beachtet werden, dass zwar das Raman-signal nur in einem kleinen Bereich unterhalb der Spitze verstärkt wird, die Probe aber zusätzlich im gesamten Lichtfokus ein unverstärktes Ramansignal liefert.

Bei Kenntnis der Radien von Spitze und Fokus kann die Ramanverstärkung aus dem Vergleich der Spektren mit und ohne Annäherung der Spitze berechnet werden.

$$\frac{I_{TERS}}{I_{RRS}} = g_0^4 \frac{R_{TERS}^2}{R_{Fokus}^2}. \quad (1.22)$$

Diese Berechnung gilt für sehr dünne Schichten wie z. B. die Monolage eines Adsorbats. Bei dickeren Proben muss das Volumen, aus dem das Streulicht stammt, berücksichtigt werden. Für das Fernfeld wird dies anhand der Eindringtiefe des Anregungslichts und der vertikalen Ausdehnung des Fokus und für das Nahfeld aus der longitudinalen Reichweite der elektromagnetischen Verstärkung bestimmt. Der Verstärkungsfaktor und der Kontrast C zwischen Nah- und Fernfeldsignal berechnen sich dann wie folgt [68]:

$$g_0^4 = \frac{I_{nah}}{I_{fern}} \frac{V_{fern}}{V_{nah}} = \left(\frac{I_{total}}{I_{fern}} - 1 \right) \frac{V_{fern}}{V_{nah}}. \quad (1.19)$$

$$C = \frac{I_{nah}}{I_{fern}} = \frac{I_{total}}{I_{fern}} - 1. \quad (1.20)$$

1.6 Motivation des Projekts

In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass die TERS-Verstärkung viele Größenordnungen beträgt, wobei die Empfindlichkeit in einigen Fällen sogar für den Nachweis einzelner Moleküle ausreichen kann [55, 69]. Die optische Auflösung dieses Geräts liegt weit unter der Abbe-Bedingung ($\sim \lambda/2$); sie ist im wesentlichen durch den Radius der Spitze bestimmt: Für eine Spitze mit 20 nm Radius wird die Auflösung auf 5–10 nm abgeschätzt

[66]. Wegen dieser hohen räumlichen Auflösung und der extremen Nachweisempfindlichkeit haben die spitzenverstärkte Ramanspektroskopie und -mikroskopie ein hohes Potential für Forschung und Anwendung in Biologie [70, 71], Halbleitertechnik [72], Nanotechnologie [73] und Oberflächenphysik.

Bisher war TERS jedoch auf Messungen in der Gasphase und unter Atmosphärendruck beschränkt. Das bringt einige Nachteile mit sich, wie z. B. die Anlagerung von Verunreinigungen an Spitze und Probe, deren Ramansignal das Spektrum der zu untersuchenden Spezies überlagert. Eine genaue Dosierung und Kontrolle des Adsorbats sind unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Wird TERS im Ultrahochvakuum eingesetzt, entfallen diese Probleme. Die weitgehende Abwesenheit von Verunreinigungen erlaubt dort auch die Präparation und Untersuchung von reaktiveren Oberflächen und Substanzen. Eine erhöhte Stabilität des SPM im UHV erlaubt eine verbesserte Korrelation von spektraler und topographischer Information und ist zudem essentiell für die mikroskopische Anwendung von TERS. Um aber TERS im Ultrahochvakuum betreiben zu können, mussten einige technische Schwierigkeiten bzw. Fragen gelöst werden, wie etwa verwendbare Materialien, Größenminimierung, Kopplung von SPM und Ramanoptik sowie deren praktikable Justage.

Ein grundsätzliches Problem der Methode ist, dass durch die externe Beleuchtung der Spitze nur ein kleiner Teil des Lichts in die Spitze eingekoppelt wird. Bei einem Fokusradius von 1000 nm und einem Spitzenradius von 20 nm liefert der Fokus ein unverstärktes Signal aus einem Bereich von $\pi \cdot 10^6 \text{ nm}^2$, während das verstärkte Signal aus einer winzigen Fläche von $\pi \cdot 400 \text{ nm}^2$ entsteht, d. h., die Spektren enthalten stets beide Beiträge. Um einen hohen Kontrast zwischen dem Fernfeldsignal und Nahfeldsignal zu erhalten, sollte ein möglichst kleiner Fokus erzielt werden. Dieser Aspekt gewinnt vor allem für sehr feine Spitzen mit einer geringen Ausdehnung des verstärkten Nahfelds an Bedeutung.

Mit dem hier vorgestellten UHV-TERS-Instrument sind viele der genannten Probleme beseitigt oder zumindest deutlich verbessert worden.

1.7 Design-Konzepte

Für die Nahfeldmikroskopie im Ramanmodus wird eine hohe Feldverstärkung durch die Spitze benötigt; dies kann nur mit einem aperturlosen SNOM erreicht werden. Grundsätzlich besteht ein entsprechender Aufbau aus einem SPM und einer Optik, die das Anregungslicht auf die Metallspitze fokussiert, das Streulicht sammelt und es in das Spektrometer führt. Im Folgenden werden verschiedene instrumentelle Ansätze vorgestellt und deren Vor- und Nachteile diskutiert. Anschließend wird das hier gewählte Konzept beschrieben.

1.7.1 SPM

Als externer Verstärker des elektromagnetischen Felds kann eine massive oder metallbeschichtete Spitze eines STM oder AFM gewählt werden. Ein STM erlaubt zwar nur die Untersuchung elektrisch leitfähiger Proben, bringt aber auch einige Vorteile gegenüber einem AFM mit sich. Dazu gehört z. B. die einfache Kontrolle des Abstandes der Tunnelspitze zur Substratoberfläche. Ohnehin wirkt sich die Verwendung eines metallischen Substrats positiv auf die TERS-Messungen aus. Die Lokalisationslänge der in der Lücke zwischen Spitze und Oberfläche angeregten Plasmonenmoden ist in diesem Fall kürzer und daher der Feldverstärkungsfaktor und das Auflösungsvermögen größer als in Abwesenheit des Metalls. Durch Adsorption auf einem metallischen Substrat wird außerdem eine mögliche Fluoreszenz der zu untersuchenden Moleküle effektiv unterdrückt.

Ausschlaggebend für die Wahl des SPM können auch die weiteren Einsatzmöglichkeiten des jeweiligen Geräts sein. Ein AFM liefert neben der Topographie zusätzliche Daten aus Scherkraftmessungen. Dagegen kann ein STM zur Tunnelspektroskopie und in Verbindung mit dem optischen Aufbau zur Detektion von tunnelstrominduzierter Lichtemission eingesetzt werden.

1.7.2 Optik

Bis heute werden TERS-Instrumente mit zwei verschiedenen optischen Anordnungen eingesetzt, a) mit inverser Beleuchtung der Spitze (d. h. von unten) [23-26, 74-83] (Abb. 1.9 (a)) und (b) von der Seite [54, 68, 74, 76, 77, 84-86] (Abb. 1.9 (b)).

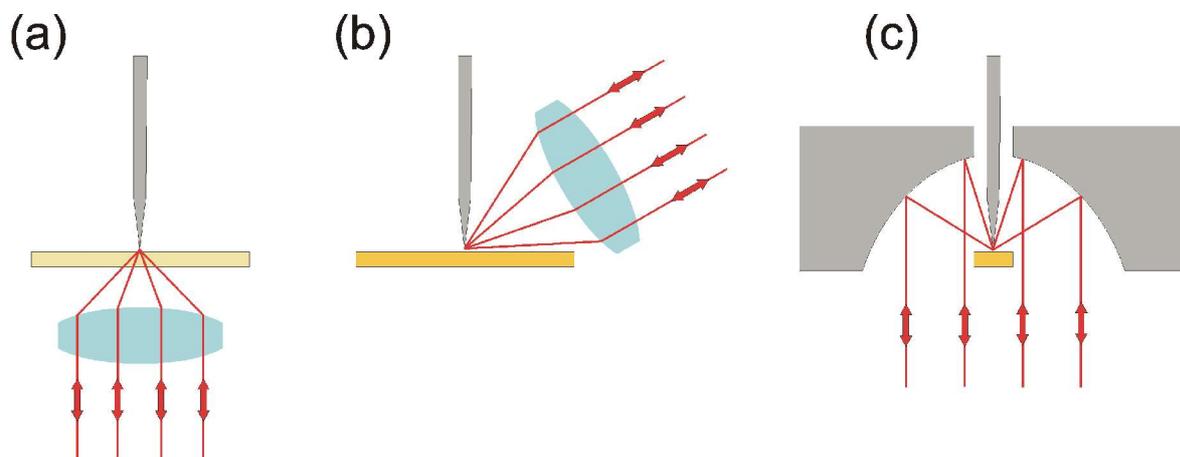


Abb. 1.9 *Verschiedene Konzepte des optischen Aufbaus zur Beleuchtung der Spitze. Beleuchtung mit (a) einem Objektiv von unten, (b) einem Objektiv von der Seite, (c) einem Parabolspiegel von oben.*

Bei inverser Beleuchtung der Spitze kann ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur verwendet werden. Dadurch lässt sich ein scharfer Fokus erzielen und Streulicht aus einem recht großen Raumwinkel sammeln. Der Nachteil dieses Konzepts ist, dass in Transmission gearbeitet werden muss und daher nur transparente Proben untersucht werden können. Zudem erzeugt diese Art der Beleuchtung keine optimalen Voraussetzungen für eine maximale Feldverstärkung (siehe Abb. 1.5 und Diskussion dazu).

Wird die Spitze von der Seite beleuchtet, so muss ein Objektiv mit langem Arbeitsabstand verwendet werden, um einen mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe zu vermeiden. Diese Variante funktioniert in Transmission, aber auch in Reflexion, weshalb im

letzteren Fall auch opake Proben untersucht werden können. Es hat sich gezeigt, dass in diesem Fall die Anregung unter einem Einfallswinkel von 60° zu einer maximalen elektromagnetischen Verstärkung führt [18]. Die notwendige Verringerung der numerischen Apertur führt allerdings zu Einbußen bezüglich Fokusschärfe und beobachtetem Raumwinkel und damit zu einem nicht optimalen Kontrast.

Denkbar ist auch die Fokussierung des Laserlichts auf die Spitze mit einem parabolischen Spiegel [87-89] (Abb. 1.9 (c)). Eine solche Anordnung erlaubt ebenfalls die Untersuchung transparenter und auch opaker Proben. Mit einem Parabolspiegel ist man in der Lage, einen im Vergleich zum Objektiv deutlich schärferen Fokus abzubilden. Bei radialer Polarisation des Anregungslichts, das auch hier verwendet wird, ist außerdem das elektrische Feld im Fokus fast ausschließlich longitudinal, also entlang der Spitzenachse, polarisiert, was die Voraussetzung für eine maximale Ramanverstärkung ist [49-52]. Durch seine hohe numerische Apertur kombiniert mit einer reflektierenden Probe ist der Raumwinkel, aus dem das Streulicht gesammelt werden kann, wesentlich größer als bei anderen Geräten; z. B. im Vergleich zu einem Objektiv mit $NA = 0,5$ ist er ungefähr um den Faktor 8 größer.

Der Nachteil eines Parabolspiegels liegt in den höheren Anforderungen an die Qualität der Strahlform und die Präzision der Einfallrichtung des Laserlichts, so dass er trotz der besseren Abbildungseigenschaften bisher nur selten als fokussierendes Element in der Nahfeldmikroskopie eingesetzt wurde.

1.7.3 Konzept des Instruments

Aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften fiel die Entscheidung, das hier vorgestellte Konzept eines Rastertunnelmikroskops mit Parabolspiegeloptik zu realisieren. Wie bereits erwähnt, stellt das Ultrahochvakuum weitere, zum Teil harte Bedingungen an den Aufbau, die bei der Planung und Fertigung zusätzlich beachtet werden müssen.

Ein optischer Aufbau außerhalb der UHV-Kammer hätte den Nachteil, dass der Lichtstrahl beim Durchtritt durch ein Fenster zumindest geringfügig verzerrt würde. Weiter müsste auf eine Schwingungsdämpfung des STM in der Kammer aufgrund der resultierenden Bewegung der Spitze in Bezug zur Optik verzichtet werden. Daher wird hier das STM in eine optische Plattform innerhalb der Kammer integriert, die auch alle Komponenten der Fokussierungs- und Sammeloptik trägt.

Die zentralen Ideen des Aufbaus beruhen

- (i) auf der Verwendung eines justierbaren und zwischen “scanning probe microscopy” (SPM)-Messkopf integrierten Parabolspiegels (PS) mit hoher numerischer Apertur als fokussierendes Element und als Sammeloptik,
- (ii) auf der gemeinsamen Anordnung des SPM und aller wichtigen optischen Elemente auf einer kompakten Plattform (die gegen externe mechanische Schwingungen isoliert ist und damit eine stabile Justage des Strahlengangs gewährleistet),
- (iii) auf dem Transfer des Anregungs- und Streulichts über mindestens zwei Glasfasern mit jeweils eigenen und getrennt justierbaren Kollimationsoptiken (bei mehr als zwei Glasfasern können verschiedene Spektralbereiche des Streulichts simultan erfasst und verarbeitet werden, etwa für optische Abbildungen molekularer Dichteverteilung mit nm-Auflösung),
- (iv) auf einem gefalteten optischen Strahlengang, um den Platzbedarf zu minimieren und die hohe Steifigkeit einer kurzen Plattform nutzen zu können,
- (v) auf der Verwendung aufgeweiteter, paralleler Strahlen im Bereich der Plattform, was die voneinander unabhängige Justage von Teilstrahlen und damit den modularen Aufbau erst ermöglicht. Die Aufweitung des Laserlichts erfolgt direkt bei Eintritt aus einer Singlemode-Glasfaser in das Mikroskop, d. h., in der gesamten Optik wird mit einem parallelen Strahl mit großem Durchmesser gearbeitet, was eine Justage mit höchster Genauigkeit ermöglicht. Der modulare Aufbau der Ramanop-

tik mit mehreren Kollimationsobjektiven für Laser und Streulicht gestattet es, jeden Teilstrahlengang getrennt zu justieren (in Richtung eines perfekt-parallelen Strahls), was bei Verwendung eines einzigen Objektivs nicht möglich ist. Damit kann die Optimierung des Laserfokus auf die SPM-Spitze und der Einsammlung des Streulichts und seiner Einkopplung in den Multimode-Lichtwellenleiter unabhängig voneinander erfolgen. Sind die Teilstrahlen parallelisiert und haben im Bereich des PS eine gemeinsame optische Achse, und ist die Justage ausreichend stabil (auch nach Transfer ins UHV und nach dem Evakuieren und Ausheizen), dann genügt es und gelingt es, auch unter UHV-Bedingungen, mittels einer mehrachsigen Verstellung des PS einen äußerst scharfen Fokus einzustellen und damit eine maximale Intensität zu erzielen.