
Kapitel 4 – Experimentelle Ergebnisse

4.1. Silizium

4.1.1 Abweichung der optischen Achse des Parabolspiegels

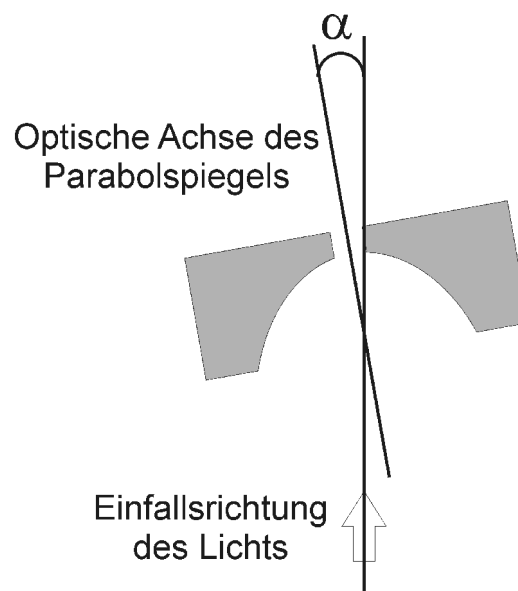


Abb. 4.1 *Abweichung der optischen Achse des Parabolspiegels von der Einfallsrichtung des Lichtstrahls.*

Da eine Siliziumprobe ein hohes normales Ramansignal liefert, das keiner zeitlichen Veränderung oder Ausbleichen unterworfen ist, eignet sie sich hervorragend zur Bestimmung der Abhängigkeit der Signalintensität von den Einstellungen des optischen Aufbaus. In diesem Versuch wird die Abnahme der Ramanintensität bei zunehmender Abweichung der optischen Achse des Parabolspiegels von der Einfallsrichtung des parallelen Lichtstrahls (Abbildung 4.1) verfolgt. Die drei z-Piezomotoren des Verstelltischs, die in einem gleichseitigen Dreieck mit einer Seitenlänge von 75 mm um den Parabolspiegel angeordnet sind,

verfügen über eine minimale Schrittgröße von ~ 100 nm. Die Verstellung eines Motors um zwei Schritte sowie der übrigen beiden um jeweils einen Schritt führt also zu einer Verkippung des Parabolspiegels um ~ 5 μrad , ohne die Position des Fokus in z-Richtung zu verändern.

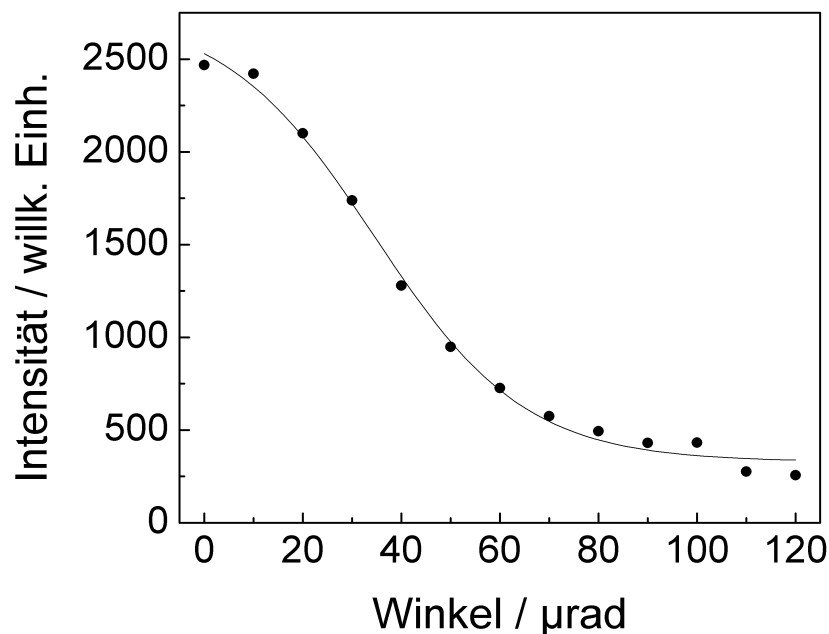


Abb. 4.2 *Abhängigkeit der Signalintensität der Ramanbande bei 520 cm^{-1} einer Si-Probe von der Abweichung der optischen Achse des Parabolspiegels von der Propagationsrichtung des Einfallsstrahls.*

Die Abnahme der Ramanintensität einer Siliziumprobe bei 520 cm^{-1} bei zunehmender Verkippung des parabolischen Spiegels ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Eine Verkippung seiner optischen Achse um $40\text{ }\mu\text{rad}$ führt bereits zu einer Halbierung der beobachteten Signalintensität. Theoretisch wird eine Halbierung der Maximalintensität im Fokus eines Parabolspiegels erst bei einer Abweichung von $\sim 105\text{ }\mu\text{rad}$ vorausgesagt [88, 89]. Hier nimmt die Ramanintensität stärker ab, da durch die Verkippung der Achse nicht nur die Abbildung des Fokus verschlechtert sondern zusätzlich auch der Grad der Einkopplung des Streulichts in die Glasfaser verringert wird.

4.1.2 Laterale Ausdehnung des Fokus

Für die Auswertung der spitzenverstärkten Ramanspektren muss die Ausdehnung des Laserfokus auf der Probenoberfläche bekannt sein. Generell wird mit optischen Instrumenten mit hoher numerischer Apertur ein schärferer Fokus erreicht, dessen Ausdehnung jedoch abhängig von der Polarisation des einfallenden Lichts ist. Hier wird die Größe des Fokus über die ortsabhängige Antwort eines Siliziumwafers auf das Laserlicht, d. h. des TERS-Signals, bestimmt. Dazu wird die Tunnelspitze über den beleuchteten Bereich der Probenoberfläche gerastert während gleichzeitig die Ramanintensität der Phononmode bei 520 cm^{-1} gemessen wird. In dem Fall ist das verstärkte Nahfeldsignal proportional zur lokalen Lichtintensität. Das Fernfeldsignal der Probe aus dem gesamten Fokus bleibt dagegen konstant. Für dieses Experiment eignet sich eine Siliziumprobe besonders, da die Homogenität eines Wafers sicherstellt, dass keine lokalen Schwankungen der Ramanintensität auftreten.

Die rasternahfeldoptischen Aufnahmen des mit dem Parabolspiegel fokussierten Laserlichts der Wellenlänge 633 nm mit linearer und radialer Polarisation sowie die Profile in x- und y-Richtung durch den Mittelpunkt des Fokus werden in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Pixelgröße der Aufnahmen ist $50 \times 50\text{ nm}$ und die Integrationszeit pro Pixel beträgt $0,5\text{ s}$ bei einer Laserleistung von 2 mW . Es wurde nur die Intensität der Ramanbande bei 520 cm^{-1} aufgezeichnet.

Bei linearer Polarisation wird das Licht auf einen asymmetrischen Fleck fokussiert [106]. Die Halbwertsbreite beträgt parallel zur Polarisationsrichtung 530 nm ($0,84\lambda$) und senkrecht dazu 375 nm ($0,59\lambda$). Theoretisch wurden Werte von $0,70\lambda$ bzw. $0,45\lambda$ ermittelt [107]. Radial polarisiertes Licht führt zu einem rotationssymmetrischen Fleck mit einer Halbwertsbreite von 300 nm ($0,47\lambda$); berechnet wurden für diesen Fall Werte von $0,23\lambda$ – $0,43\lambda$ [93, 95, 107]. Der Fokus eines Parabolspiegels mit hoher numerischer Apertur ist

also erwartungsgemäß bei radialer Polarisation wesentlich kleiner als bei linearer Polarisation.

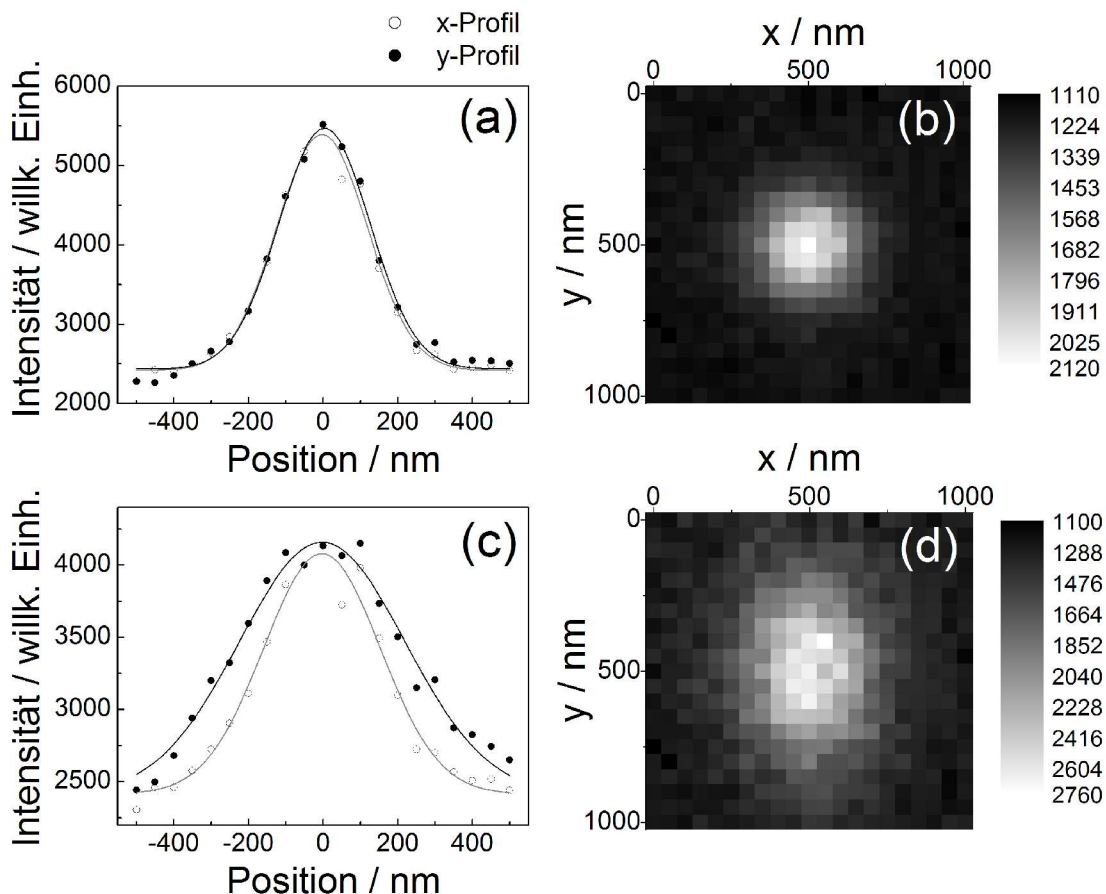


Abb. 4.3 *aSNOM-Aufnahmen im Ramanmodus und Profile der Ramanintensität des Fokus eines Parabolspiegels auf einer Si-Oberfläche mit (a), (b) radial und (c), (d) linear (in y-Richtung) polarisiertem Einfallslight der Wellenlänge 633 nm.*

Die ersten Beugungsmaxima der Foki wurden hier aufgrund der geringen Größe der untersuchten Probenoberfläche nicht abgebildet. Da die Intensität des nächsten Beugungsmaximums bei etwa 8 % der Maximalintensität liegt, können sie bei der gewählten Integrationszeit jedoch auch nicht aufgelöst werden.

Für die TERS-Messungen wird aufgrund dieser Intensitätsprofile ein Durchmesser des gesamten Fokus von 500 nm bei linearer und 300 nm sowohl bei radialer als auch bei azimuthaler Polarisation vorausgesetzt.

4.1.3. Spitzenverstärkung des Ramansignals

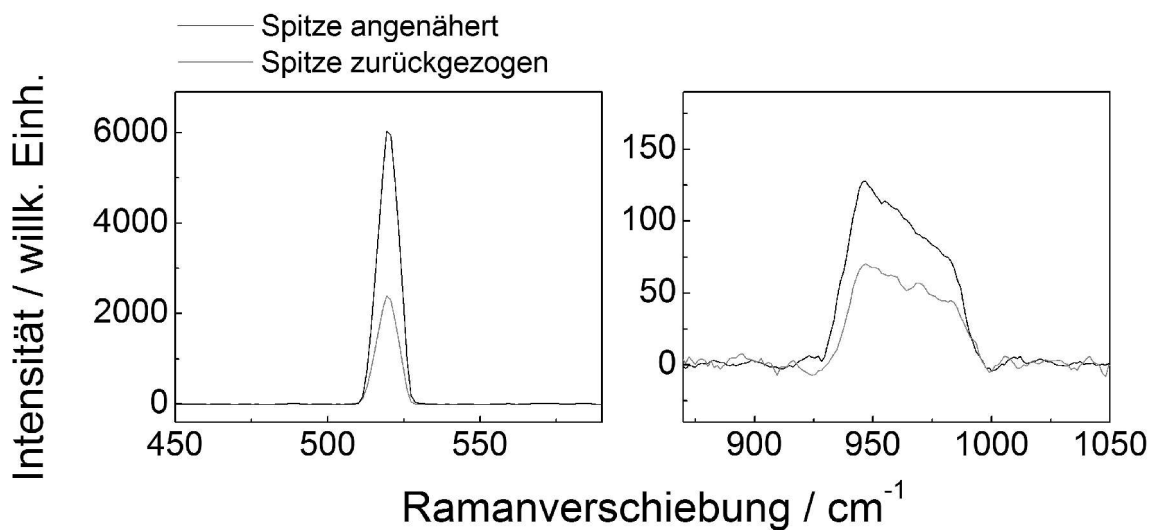


Abb. 4.4 UHV-NR- und UHV-TER-Spektrum eines Si(100)-Wafers; Radiale Polarisation des Lasers, Integrationszeit: 1 s, Laserleistung: 2 mW.

Bei radial polarisierter Anregungsstrahlung wird das Ramansignal der Bande bei 520 cm⁻¹ eines Si-Wafers mit (100)-Orientierung durch Annäherung der Goldtunnelspitze um etwa 152 % erhöht. Die Signalerhöhung der ersten Obertonbande fällt mit nur 78 % deutlich geringer aus. Das dazugehörige Spektrum wird in Abbildung 4.4 gezeigt. Da das Laserlicht in die Probe eindringt, müssen die Volumina, aus denen das Streulicht des Nah- und Fernfelds stammt, bei der Berechnung der Verstärkung berücksichtigt werden. Das Fernfeldvolumen wird aus dem Durchmesser des jeweiligen Fokus, der in Kapitel 4.1.2 angegeben ist, und der longitudinalen Ausdehnung des Fokus in der Probe von ~500 nm errechnet, da die Eindringtiefe des Lichts mit der Wellenlänge 633 nm in eine Siliziumprobe ~4 μm

[108] beträgt. Das Fernfeldvolumen bei radial polarisierter Beleuchtung ist daher $3,53 \cdot 10^7 \text{ nm}^3$. Das Nahfeldvolumen ergibt sich aus dem Kurvenradius der Tunnelspitze von 15 nm und einer bei diesem Radius angenommenen Abklinglänge in der Probe von 2,5 nm; es beträgt also 441 nm^3 .

Daraus ergeben sich nach Gleichung (1.19) bei Betrachtung der Grundschwingung für Feldverstärkungsfaktor und Ramanverstärkung Werte von 18,7 und $1,2 \cdot 10^5$. Die Obertonbande erfährt in beiden Fällen eine geringere Ramanverstärkung als die Grundmode, da ihre Frequenz weiter von der Resonanz der lokalen Oberflächenplasmonen der Goldspitze entfernt ist.

Gegenüber dem hier erzielten Signalkontrast für die Siliziumphononbande bei 520 cm^{-1} von bis zu 2,5 werden mit seitlicher Beleuchtung der Spitze durch ein Objektiv mit langer Brennweite in der Regel wegen des größeren Fokus nur Kontrastwerte zwischen 0,15 [109] und 0,3 [68] erreicht.

4.1.4 Einfluss der Polarisation auf Verstärkungsfaktor und Signalkontrast

Im Falle einer Volumenprobe wie einem Siliziumwafer dringt das Anregungslicht in einigen Fällen recht tief in das Material ein. Beispielsweise beträgt die Eindringtiefe für Licht mit der Wellenlänge 633 nm in Silizium etwa $4 \text{ }\mu\text{m}$ [108]. Dies führt zu einem – im Vergleich zur räumlichen Ausdehnung des verstärkten Nahfelds – sehr großen Volumen, aus dem das Fernfeldsignal stammt, und somit auch zu einem sehr schwachen Kontrast zwischen Nah- und Fernfeldintensität. Natürlich wird die Nahfeldintensität und folglich auch der Kontrast maßgeblich durch den Ramanverstärkungsfaktor bestimmt. Da die Polarisation des einfallenden Lichts sowohl die Größe des Fokus als auch der Ramanverstärkung beeinflusst, nimmt sie eine Schlüsselrolle hinsichtlich der Höhe des Signalkontrasts ein.

Bei Kenntnis der polarisationsabhängigen Fokusschärfe (siehe Kapitel 4.1.2.) kann der Ramanverstärkungsfaktor als Funktion der Polarisation anhand Gleichung (1.19) bestimmt werden. Dazu werden normale und spitzenverstärkte Ramanspektren eines Siliziumwafers mit (100)-Orientierung der Oberfläche mit verschiedenen einfallenden Polarisationsmoden aufgenommen. Bei der senkrechten Beleuchtung mit rotationssymmetrischen Moden wie der radialen und der azimuthalen Polarisation ist die Intensität der Phononbande unabhängig von der Ausrichtung der Kristallachsen des Wafers. Für lineare Polarisation wurde das Experiment mit zwei unterschiedlichen Ausrichtungen des Kristalls durchgeführt, die eine mit minimaler und die andere mit maximaler normaler Ramanintensität der Phononbande.

Tab. 4.1 Abhängigkeit des Signalkontrasts und der Ramanverstärkung einer Si-Probe von der Polarisation des einfallenden Lichts

Polarisation	Fernfeldintensität / willk. Einh.	Nahfeldintensität / willk. Einh.	Kontrast	Ramanverstärkungs- faktor
linear (minimiert)	520	470	0,9	$(2,0 \cdot 10^5)$
linear (maximiert)	2540	810	0,32	$0,7 \cdot 10^5$
radial	2390	3630	1,52	$1,2 \cdot 10^5$
azimuthal	1370	540	0,39	$0,3 \cdot 10^5$

Die Intensitäten der Phononbande, der Signalkontrast und der entsprechende Ramanverstärkungsfaktor sind in Tabelle 4.1 aufgetragen. Eine radiale Polarisationsmode erzeugt den deutlich höchsten Kontrast von 1,52 bei einer hohen Ramanverstärkung von $1,2 \cdot 10^5$. Bei linearer Polarisation des einfallenden Lichts hängt das Ergebnis stark vom Probenazimut ab. Wird die Probe so gedreht, dass die Fernfeldintensität maximal ist, so ist der Kontrast mit einem Wert von 0,32 nur mäßig, während er bei minimalem Fernfeldsignal mit 0,90 beinahe dreimal so hoch ist. Der Verstärkungsfaktor des Ramansignals beträgt $7 \cdot 10^4$

und ist somit bei linearer Polarisation geringer als bei radialer. Wird jedoch das Fernfeldsignal bei linear polarisierter Anregung durch die Ausrichtung der Probe minimiert, so wird der Signalkontrast verbessert und der Ramanverstärkungsfaktor beträgt scheinbar $2 \cdot 10^5$. Tatsächlich ergibt sich der höhere Wert der Verstärkung aus der teilweisen Unterdrückung des Fernfeldsignals und das beobachtete Nahfeldsignal ist, bezogen auf die anregende Laserleistung, vergleichsweise gering. Gleichzeitig ist dieses Ergebnis ein Hinweis auf die Depolarisation des anregenden Lichts durch die Tunnelspitze, da das Ramansignal im Nahfeld der Spitze nicht in dem gleichen Maße wie im restlichen Fokus unterdrückt wird. Bei azimuthaler Polarisation des Einfallslights beträgt der Ramanverstärkungsfaktor etwa $3 \cdot 10^4$ und der Signalkontrast ist mit 0,39 am geringsten, trotz des gegenüber linearer Polarisation kleineren Fokus.

Der Fokus eines parabolischen Spiegels mit hoher numerischer Apertur weist bei radial polarisierter Beleuchtung ein fast ausschließlich longitudinale, d. h. entlang der Spitzenachse, gerichtetes elektrisches Feld auf. Die longitudinale Komponente ist bei linearer Polarisation deutlich reduziert, bei azimuthaler Polarisation ist sie sogar beinahe vollständig ausgelöscht. Folglich steht die beobachtete Tendenz des Ramanverstärkungsfaktors im Einklang mit der Theorie, nach der ein starkes longitudinales elektrisches Feld für die Anregung lokaler Oberflächenplasmonen und damit für eine hohe Feldverstärkung durch die Spitze notwendig ist. Zusammen mit dem kleinstmöglichen Fokus führt dies zu einem optimalen Kontrast bei radialer Polarisation des einfallenden Lichts. Dennoch wird auch bei transversaler Orientierung des elektrischen Felds eine deutliche, wenn auch etwas geringere, Ramanverstärkung hervorgerufen [110].

Bis hier wurde der Signalkontrast lediglich durch die Kontrolle der einfallenden Polarisation optimiert. Doch durch die Einstellung der passenden Geometrie zwischen der einfallenden und der analysierten gestreuten Polarisation kann der Kontrast noch weiter verbessert werden [68, 109, 111]. Im Falle einer Siliziumprobe kann die Fernfeldintensität der Bande mit einem Polarisationsfilter größtenteils unterdrückt werden, da die Phononmode stark polarisiert ist. Die Detektion des kreuzpolarisierten Anteils des Nahfeldsignals führt

dann zu noch höheren Kontrastwerten, wenn auch auf Kosten der Signalintensität. Bisher ist jedoch unklar, wie stark das gestreute Licht durch die Spitze depolarisiert wird, d. h., ob es der gestreute Strahl komplett depolarisiert ist oder nur partiell.

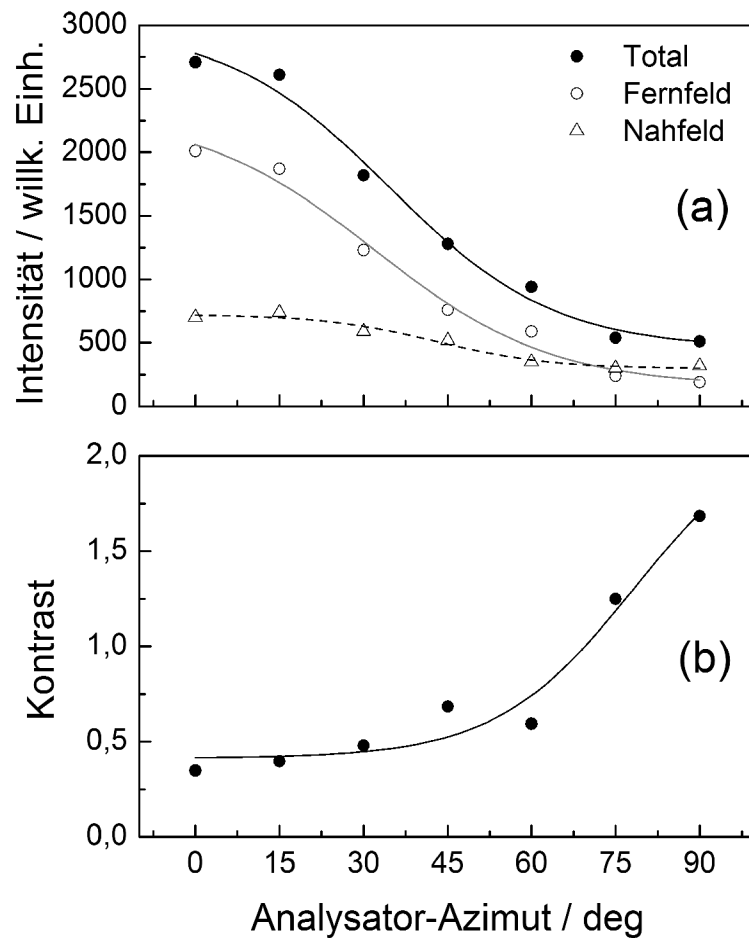


Abb. 4.5 *Abhängigkeit der Fern- bzw. Nahfeldintensität und des Kontrasts der Si-Phononbande von der Polarisationsrichtung des analysierten Streulichts; Analysator-Azimuth = 0° entspricht einer Durchlassrichtung parallel zur Polarisation des Fernfeldsignals.*

Die Frage nach intrinsischer Depolarisation wurde mit folgendem Experiment ermittelt: Normale und spitzenverstärkte Spektren eines Si(100)-Wafers wurden mit radial polarisier-

ter Beleuchtung, d. h. mit stark longitudinal polarisiertem Fokus, aufgenommen. Die longitudinale Polarisationskomponente des Nahfeldsignals wird durch den Parabolspiegel ebenfalls in einen radial polarisierten Strahl überführt. Der depolarisierte Anteil des gestreuten Lichts bleibt dagegen depolarisiert. Nach Durchgang der Kantenfilter wird die radiale Polarisation durch einen zweiten Verzögerer, wie er auch schon zur Erzeugung des radial polarisierten Anregungslichts verwendet wurde, in lineare Polarisation umgewandelt. Diese wird nun mit Hilfe eines Polarisationsfilters kontrolliert, bevor das gestreute Licht in die Multimodefaser eingekoppelt und in das Spektrometer geführt wird.

In diesem Experiment wurde die Abhängigkeit des Kontrasts von der Stellung des Polarisationsfilters bestimmt (Abb. 4.5). Wie erwartet wird durch eine senkrecht zur Polarisationsrichtung des Fernfeldsignals orientierte Durchlassrichtung (Analysator-Azimut = 90°) des Polarisationsfilters der Kontrast maximiert, da das Fernfeldsignal maximal unterdrückt wird, während das Nahfeldsignal durch die Spitze teilweise depolarisiert wird. Die Auftragung der detektierten Nahfeldintensität gegen die Orientierung des Polarisationsfilters zeigt ein Maximum bei Durchlass parallel zur Polarisationsrichtung des Fernfelds (Analysator-Azimut = 0°) und ein Minimum für die kreuzpolarisierte Stellung. Also wird hier das Nahfeldsignal bis zu einem gewissen Grad durch Streuung an der Spitze depolarisiert, aber die ursprüngliche Polarisationsrichtung überwiegt. Dieses Ergebnis könnte sich für andere Arten von Spitzen unterscheiden; die hier angewandte Methode zur Spitzenherstellung ergibt gerade, scharfe Spitzen mit einer glatten Oberfläche des Konus [101]. Rauere Spitzen führen möglicherweise zu einem größeren Verlust der Polarisationsinformation.

4.2 Brillantkresylblau

4.2.1 Ausbleichen des Adsorbats

TERS erzeugt durch die elektromagnetische Verstärkung einer feinen Metallspitze zwar einen enormen Anstieg der Ramanintensität, doch leider bringt dies ein intrinsisches Problem mit sich: Auch die photochemisch induzierte Ausbleichenrate von adsorbierten Farbstoffen, die dem Nahfeld ausgesetzt sind, wird erhöht. Bei resonanter Anregung kann die Zeitkonstante des Ausbleichens, abhängig von der Intensität, nur Sekundenbruchteile betragen [54]. Folglich fällt bereits im ersten Spektrum die TERS-Intensität; zusätzlich wird sie von Signalbeiträgen aus Zersetzungsprodukten, wie z. B. Kohlenstoff, überlagert [112]. Das resultierende relativ kurze Zeitfenster für die Aufnahme von Spektren stellt u. a. ein großes Problem für spitzenverstärkte abbildende Techniken dar, da der untersuchte Probenausschnitt zwangsläufig über einen längeren Zeitraum beleuchtet werden muss. Ohne Verstärkung zeigen Ramanstudien an Farbstoffmolekülen auch ein Ausbleichen, aber mit etwa tausendfach größerer Zeitkonstante [85]. Unter Vakuumbedingungen vergrößert sich diese deutlich [113, 114]; ob dies im Falle einer Nahfeldverstärkung auch gilt, wurde bisher noch nicht untersucht.

Mit dem neuen UHV-TERS-Instrument konnte die Ausbleichrate eines Adsorbats im verstärkten Nahfeld der Spitze und unter Ultrahochvakuumbedingungen ermittelt werden. Dazu wurden, jeweils mit einer Integrationszeit von einer Sekunde bei einer Laserleistung von 0,4 mW, 30 aufeinanderfolgende Spektren eines mit einer Monolage des Farbstoffs Brillantkresylblau bedeckten Au(111)-Kristalls im UHV aufgenommen. Anschließend wurde das Experiment mit derselben Tunnelspitze in der UHV-Kammer wiederholt, die mit einer reinen Sauerstoffatmosphäre gefüllt war. Beide Spektrenserien sind in Abbildung 4.6 zu sehen. Für die Interpretation wurden die Intensitäten des Hintergrunds sowie der Ramanbande abzüglich des Hintergrunds bei 570 cm^{-1} als Funktion der Belichtungsdauer gra-

phisch dargestellt. Abbildung 4.7 zeigt deutlich das unterschiedliche Ausbleichverhalten bei Ab- bzw. Anwesenheit von Sauerstoff.

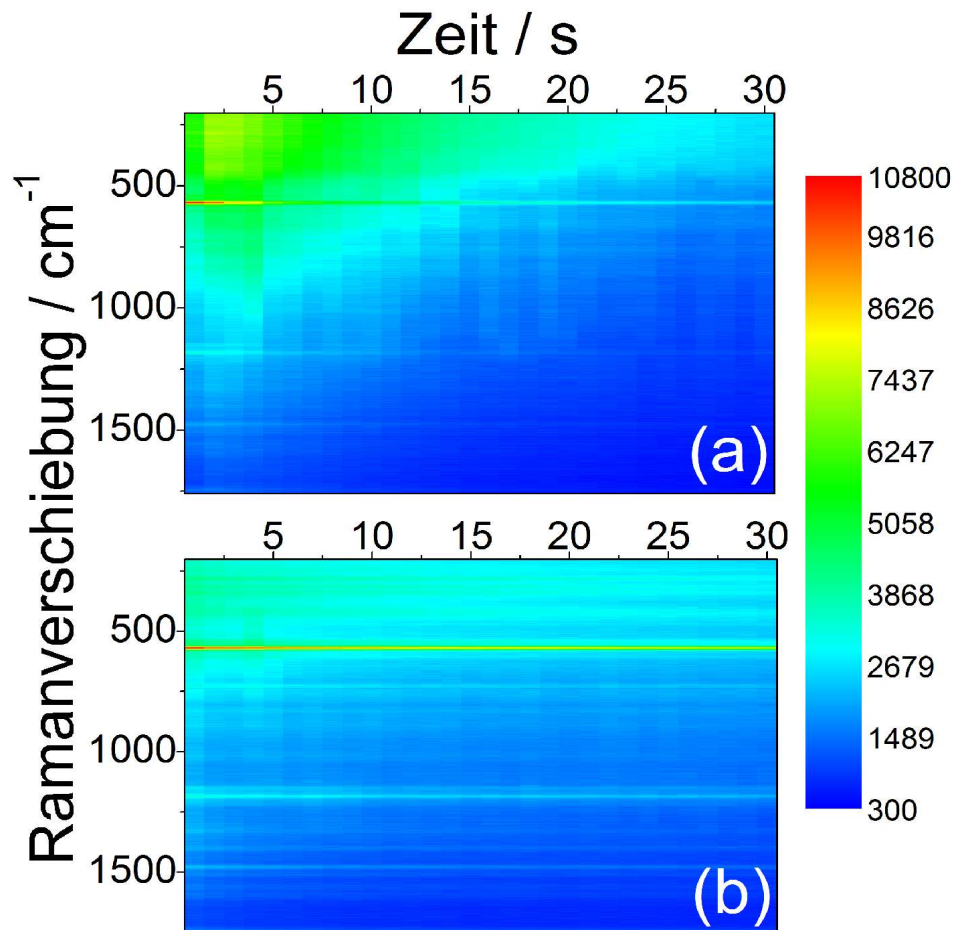


Abb. 4.6 *TERR-Spektren einer Monolage Brillantkresylblau auf Au(111) (a) im UHV und (b) in einer reinen Sauerstoffatmosphäre als Funktion der Belichtungsdauer; Laserwellenlänge: 633 nm, Laserleistung: 0,4 mW.*

Im Ultrahochvakuum reduziert sich die Intensität der Bande innerhalb von 30 s lediglich auf 74 %, während sie in der Sauerstoffatmosphäre erheblich schneller abfällt, und zwar auf < 15 % innerhalb von 30 s. Im letzteren Fall beträgt die Halbwertszeit der Bandeninten-

sität sogar nur 2,9 s. Im Vergleich zum UHV zeigt hier schon das erste Spektrum einen beträchtlichen Zerfall des Farbstoffadsorbats an. Durch die weitere Beleuchtung der Probe geht in wenigen Sekunden nahezu die gesamte spektrale Information verloren, während im Vakuum das Spektrum auch nach 30 s noch deutlich sichtbar ist.

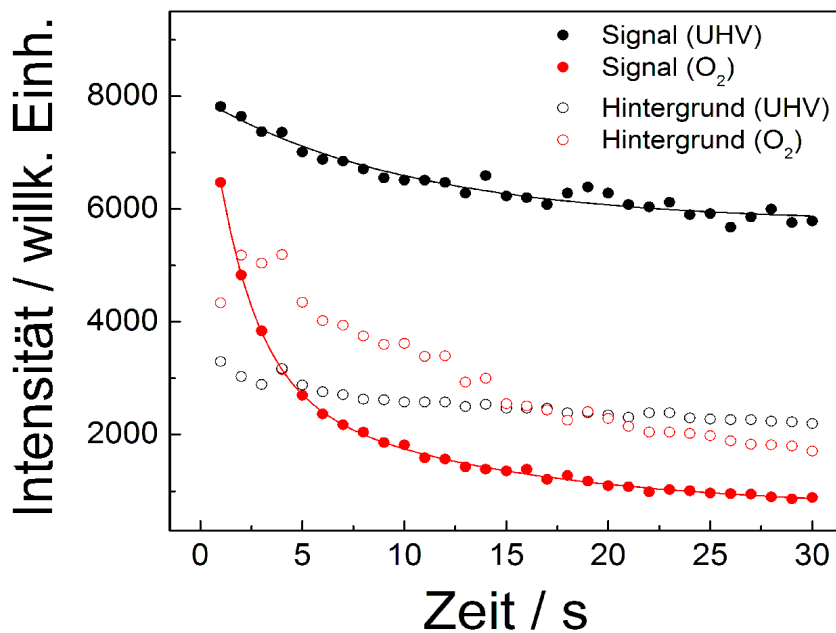


Abb. 4.7 Auftragung der Intensität der Bande sowie des Hintergrunds bei 570 cm^{-1} einer Monolage Brillantkresylblau auf Au(111) im UHV bzw. in einer Sauerstoffatmosphäre gegen die Belichtungsdauer; Laserwellenlänge: 633 nm, Laserleistung: 0,4 mW.

Interessant ist auch das in beiden Fällen unterschiedliche Verhalten der Hintergrundintensität. Im Vakuum nehmen sowohl die Banden- als auch die Hintergrundintensität von Beginn an in etwa gleichem Maße ab. In einer Sauerstoffumgebung steigt der Hintergrund im Bereich von $250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ durch die Beleuchtung zunächst an. Nach ca. 3 s erreicht er seinen Maximalwert, bevor er ebenfalls abnimmt. Das Ausbleiben dieses Anstiegs der Hintergrundintensität im Vakuum deutet auf einen Zusammenhang mit der Entwicklung von

Zersetzungsprodukten hin. Diese fallen erst nach anfänglichem Ausbleichen des Adsorbats an. Daher ist der dem Hintergrund eigene Ausbleichprozess zeitversetzt. Im UHV ist die Ausbleichrate und somit die Erzeugung von Zersetzungsprodukten zu gering, um den Hintergrund sichtbar anzuheben. Dagegen führt das plötzliche starke Ausbleichen in Gegenwart von Sauerstoff zu einer ausreichenden Menge an Zersetzungsprodukten und somit zu einem temporären Anstieg der Hintergrundintensität.

Diese Ergebnisse belegen eine höhere Stabilität des Adsorbats im Ultrahochvakuum, die eine längere Belichtungsdauer, etwa für mikroskopische Zwecke, ohne Beeinträchtigung ermöglicht.

4.2.2 Spitzenverstärkung

Bei der Wahl eines Testadsorbats zur Charakterisierung des Instruments ist es von Vorteil, wenn dieses unter den Versuchsbedingungen bereits ohne Verstärkung ein Ramansignal liefert. Die normale Ramanstreuung hat jedoch nur einen geringen Querschnitt von $10^{-31} - 10^{-28} \text{ cm}^2$. Bei der Untersuchung von Adsorbaten auf monokristallinen Oberflächen führt dies in Verbindung mit der kleinen Anzahl von maximal 10^7 Molekülen im Fokus, einem Photonenfluß von etwa 10^{16} s^{-1} bei einer Laserleistung von einigen Milliwatt und den optischen Verlusten im Detektorsystem nur zu einer Signalintensität von weniger als einem Ereignis pro Sekunde. Wenn durch das Laserlicht elektronische Übergänge im Molekül anregbar sind, ist die Wahrscheinlichkeit eines Schwingungsübergangs bei der Streuung eines Photons wegen der längeren Lebensdauer des virtuellen angeregten Zustands größer. Der Querschnitt eines solchen resonanten Ramanprozesses kann um mehrere Größenordnungen erhöht sein. Der Bereich der möglichen Anregungsenergie ist durch das Resonanzprofil der lokalen Oberflächenplasmonen der Spitze festgelegt. Bei Verwendung von Gold als Spitzenmaterial liegt diese im roten Frequenzbereich des sichtbaren Lichts, daher wird hier ein Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm eingesetzt.

Bei dieser Wellenlänge stellt Brillantkresylblau (Abbildung 4.8) eine ideale Testsubstanz für TERRS (engl. Tip Enhanced Resonant Raman Spectroscopy) dar. Der organische Farbstoff zeigt ein Absorptionsmaximum bei 622 nm. Die Resonanz des Anregungslichts mit den elektronischen Übergängen des Moleküls führt zwar zum vermehrten Auftreten von Fluoreszenz, die aber durch Adsorption auf metallischen Oberflächen weitgehend unterdrückt wird.

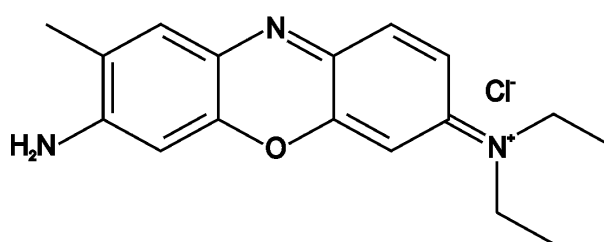


Abb. 4.8 Brillantkresylblau.

In Abbildung 4.9 werden Spektren einer Monolage Brillantkresylblau auf einer monokristallinen Au(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum dargestellt. Das Spektrum der unverstärkten Ramanstreuung wurde mit zurückgezogener Tunnelspitze aufgenommen, d. h., die Spitze befand sich ca. 1 μm über der Oberfläche. Das schwache Signal ergibt sich vorwiegend aus einer resonanten Anregung und möglicherweise aus einer weiteren chemischen Verstärkung des Ramansignals durch Adsorption auf der Goldoberfläche (Charge-Transfer-Prozesse) [115, 116]. Die schwarze Linie zeigt das Spektrum nach der Annäherung der Spitze, die sich dann etwa 1 nm über der Oberfläche befindet.

Aus dem Vergleich der beiden Aufnahmen kann also die reine elektromagnetische Verstärkung durch die Goldspitze im Tunnelkontakt zum Goldsubstrat bestimmt werden. Dazu wird die stärkste Bande bei 570 cm^{-1} , die einer Streckschwingung des Kohlenstoffgerüsts zugeordnet wird [117], herangezogen. Die Intensität dieser Bande wird durch die Annäherung der Spitze um den Faktor 3920 erhöht. Bei einem Durchmesser des Laserfokus von ca. 300 nm und einem Kurvenradius der Spitze von 15 nm befinden sich ungefähr 36000

Brillantkresylblau-Moleküle im Fokus und etwa 90 Moleküle im Bereich des verstärkten Feldes unter der Spitze [18]. Folglich beträgt der Verstärkungsfaktor des elektrischen Feldes 35,4 und die daraus resultierende Ramanverstärkung $1,6 \cdot 10^6$.

Durch die elektromagnetische Verstärkung wird nicht nur die Intensität der Ramanbanden sondern auch des Untergrunds erhöht. Dabei ist die Ursache für den Untergrund, der ein Maximum bei ca. 400 cm^{-1} hat, nicht eindeutig geklärt.

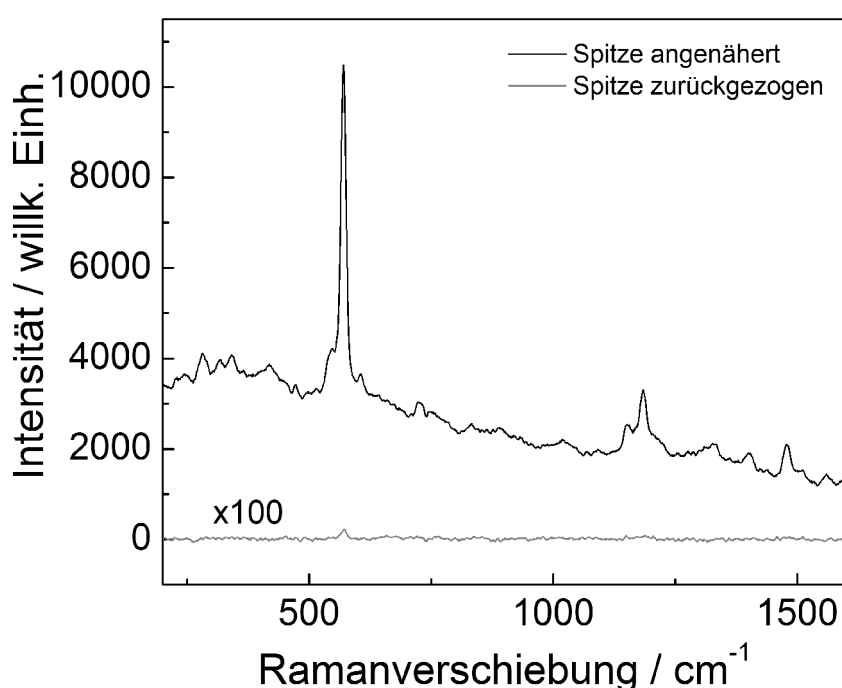


Abb. 4.9 UHV-RR- und UHV-TERR-Spektrum einer Monolage Brillantkresylblau auf Au(111). Integrationszeit: 1 s, Laserleistung: 0,4 mW.

In der oben gezeigten Messung stammt das verstärkte Ramansignal von etwa 90 Molekülen unterhalb der Tunnelspitze. Mit diesem Experiment ist man immer noch knapp zwei Größenordnungen vom Nachweis eines einzelnen Moleküls entfernt. Eine ausreichende Empfindlichkeit von TERRS zur Detektion eines einzelnen Malachitgrünisothiocyanat-Moleküls auf einem atomar glatten Goldsubstrat wurde von Domke et al. berichtet [69]. Die Anzahl der Moleküle, die dem verstärkten Feld ausgesetzt waren, wurde jedoch lediglich aus

dem mittleren Bedeckungsgrad der Oberfläche gefolgert. In den im Folgenden gezeigten Experimenten ist es gelungen, TERR-Spektren von wenigen und sogar einzelnen Brillantkresylblau-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche aufzunehmen und diese gleichzeitig mit dem Rastertunnelmikroskop abzubilden. In Abbildung 4.10 ist das STM-Bild einer Probenausschnitts mit fünf Brillantkresylblaumolekülen zu sehen. Das dazugehörige TERR-Spektrum findet sich in Abbildung 4.11.

In den Abbildungen 4.12 und 4.13 werden die rastertunnelmikroskopische Aufnahme eines einzelnen Brillantkresylblau-Moleküls auf einem ca. 100 nm² großen Ausschnitt der einkristallinen Goldoberfläche und das spitzenverstärkte Ramanspektrum dieses Moleküls, das sich während der Aufnahme exakt in der Lücke zwischen Spitze und Substrat befand, gezeigt. Die STM-Profile beider Aufnahmen zeigen eine Höhe der Moleküle von 1,2–1,4 Å an. Es handelt sich also eindeutig nicht um Goldcluster, die durch die Aufhebung der Rekonstruktion der Gold(111)-Oberfläche entstehen können; diese haben eine Höhe von 2,4 Å. Die Breite des Farbstoffmoleküls beträgt 1,4 nm in horizontaler und 0,7 nm in vertikaler Richtung.

Zum Vergleich wird in Abbildung 4.12 zusätzlich das Spektrum der Goldspitze im Tunnelkontakt zu einer unbedeckten Goldoberfläche gezeigt. Dieses Spektrum zeigt bereits einen Anstieg des Hintergrundsignals; das Adsorbat verursacht eine weitere Zunahme der Hintergrundintensität.

In allen drei Molekülspektren entspricht die beobachtete Signalintensität der Bande bei 570 cm⁻¹ recht gut der jeweiligen Anzahl der Moleküle (~110 counts/s für ein Molekül, ~410 counts/s für fünf Moleküle und ~5790 counts/s für 90 Moleküle). Ohne Annäherung der Tunnelspitze wurde weder für ein noch für fünf Moleküle ein Ramansignal detektiert.

Die Messungen belegen, dass mit dem vorgestellten Nahfeldmikroskop, zumindest bei Adsorption auf einem Goldsubstrat und resonanter Anregung, einzelne Moleküle per Ramanspektroskopie nachgewiesen und durch die Korrelation mit der rastertunnelmikroskopischen Aufnahme einem Adsorptionsplatz auf der Probenoberfläche zugeordnet werden können.

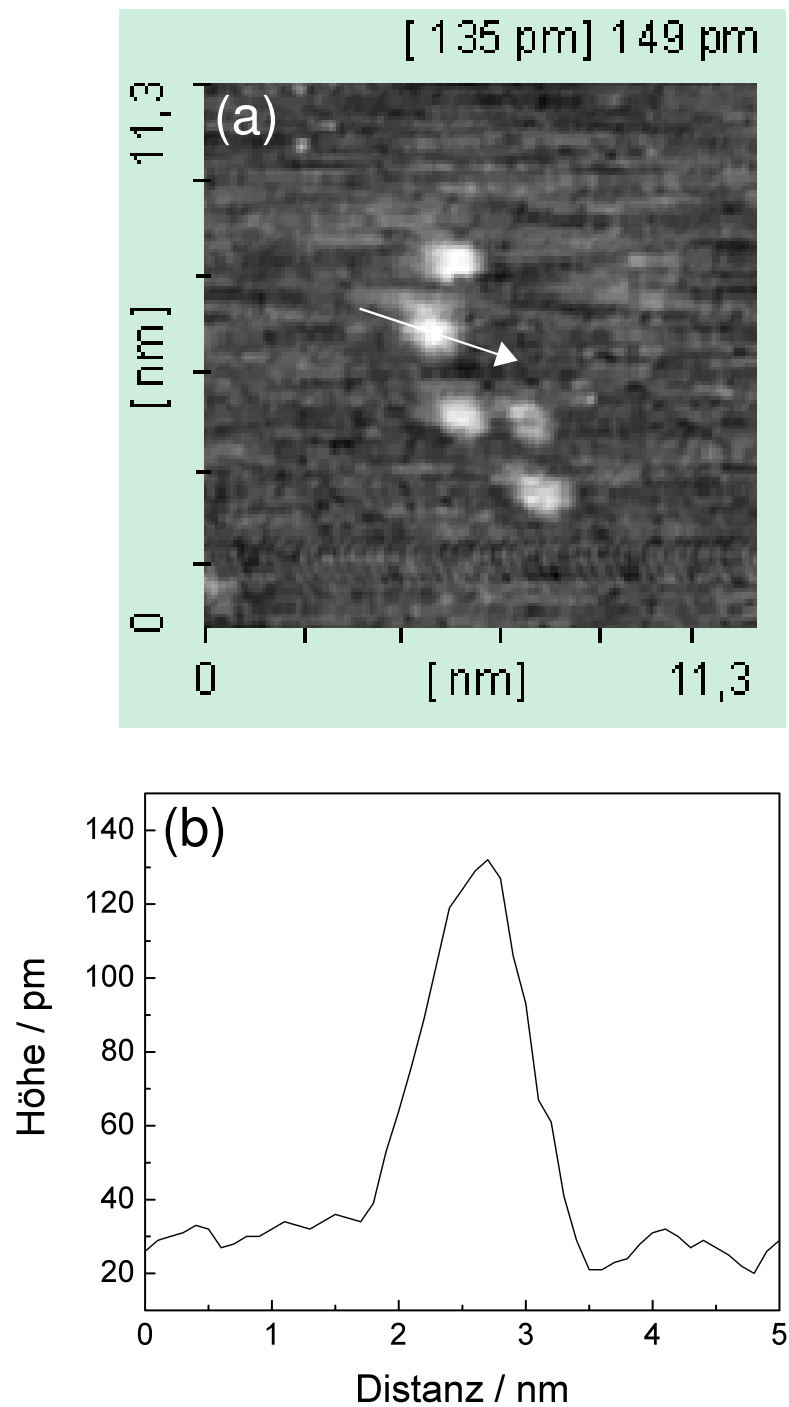


Abb. 4.10 (a) STM-Aufnahme von 5 Brillantkresylblau-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche und (b) Höhenprofil entlang dem Pfeil.

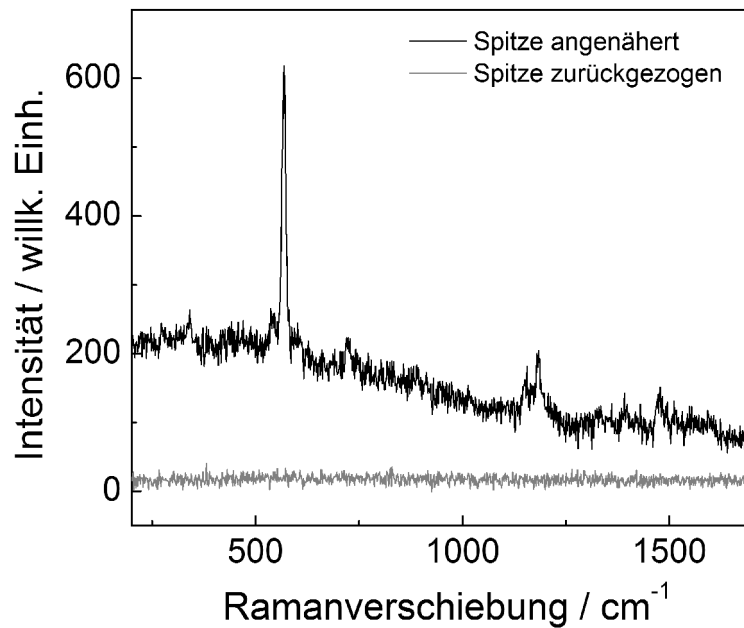


Abb. 4.11 UHV-RR- und UHV-TERR-Spektren von 5 Brillantkresylblau-Molekülen auf Au(111); Integrationszeit: 1 s, Laserleistung: 0,4 mW.

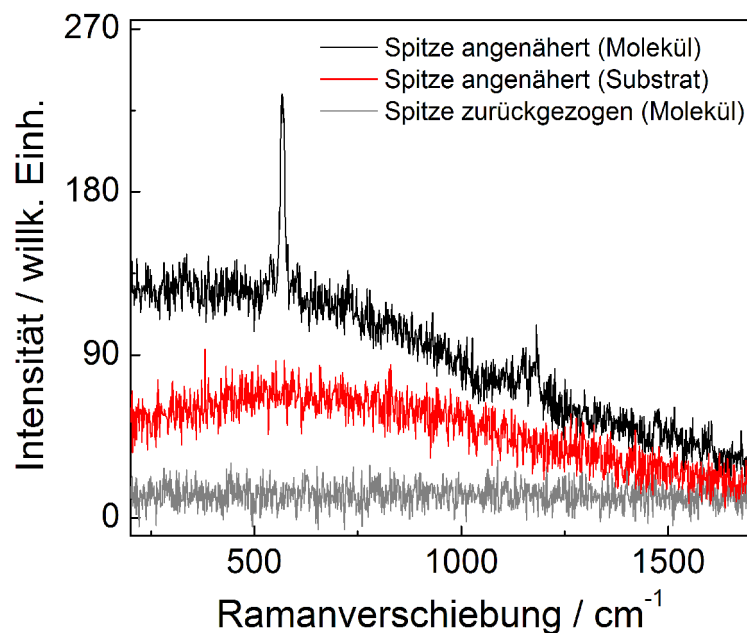


Abb. 4.12 UHV-RR- und UHV-TERR-Spektren eines Brillantkresylblau-Moleküls auf Au(111) sowie der Tunnelspitze über dem unbedeckten Substrat; Integrationszeit: 1 s, Laserleistung: 0,4 mW.

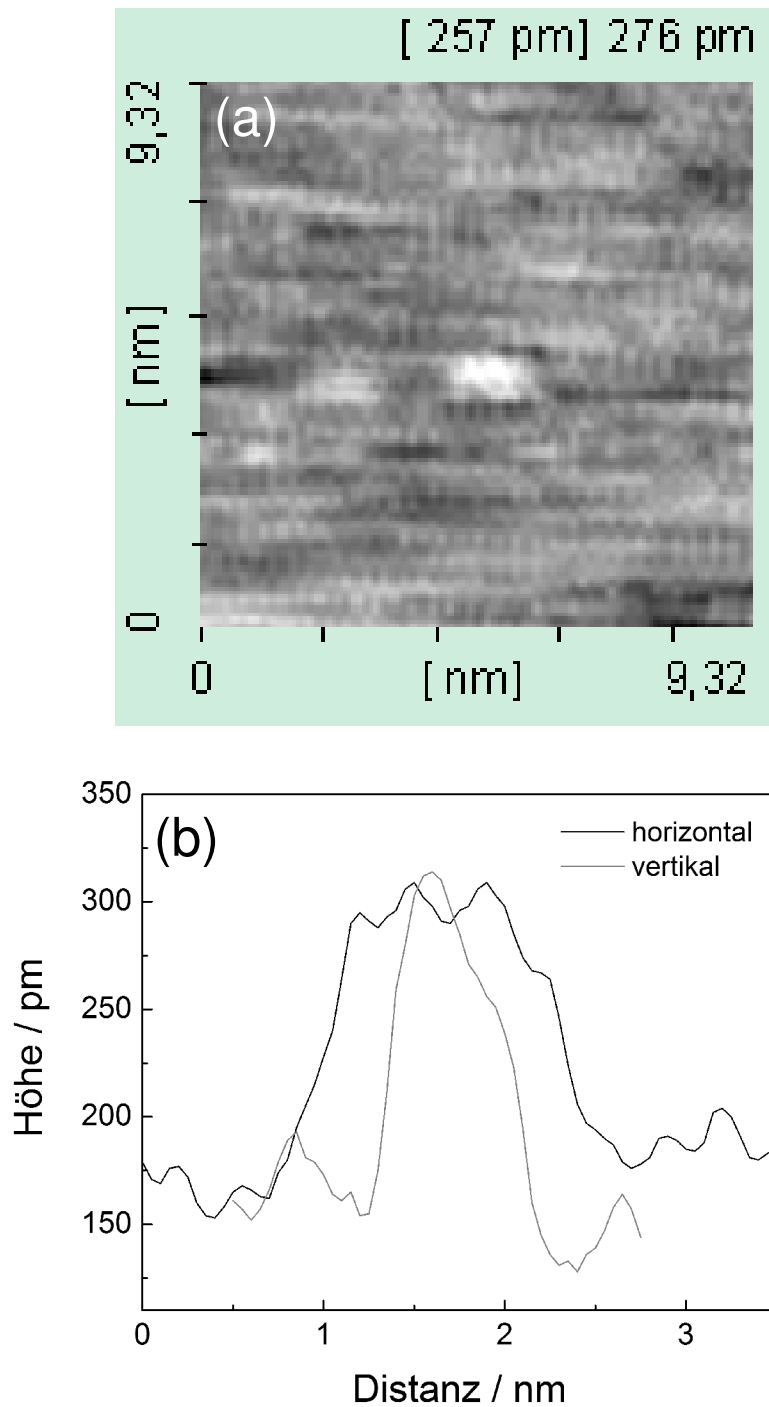


Abb. 4.13 (a) STM-Aufnahme eines Brillantkresylblau-Moleküls auf einer Au(111)-Oberfläche und (b) vertikales bzw. horizontales Höhenprofil durch das Zentrum des Moleküls.

Zum Vergleich wurden ebenfalls Brillantkresylblau-Adsorbate auf einer Pt(111)-Oberfläche untersucht. Nach Annäherung der Goldtunnelspitze wird eine Signalerhöhung der stärksten Bande bei 561 cm^{-1} um den Faktor 3140 beobachtet (Abbildung 4.15). Dies entspricht unter den oben genannten Versuchsbedingungen einem Feldverstärkungsfaktor von 33,6 und einer Ramanverstärkung von $1,3 \cdot 10^6$. Für Brillantkresylblau auf Pt(111) ist die hier ermittelte Verstärkung nahezu gleich groß wie auf Au(111), jedoch betragen die gemessenen Intensitäten (TERRS und RRS) nur etwa ein Zehntel der Vergleichswerte. Letzteres ist wohl auf die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Materialien zurückzuführen [86, 98].

Die charakteristischen Ramanbanden des Brillantkresylblau-Adsorbats sowie deren relative Intensitäten bleiben unabhängig vom Material des Substrats erhalten. Die Banden sind bei Adsorption auf Platin im Vergleich zu Gold lediglich ein wenig zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

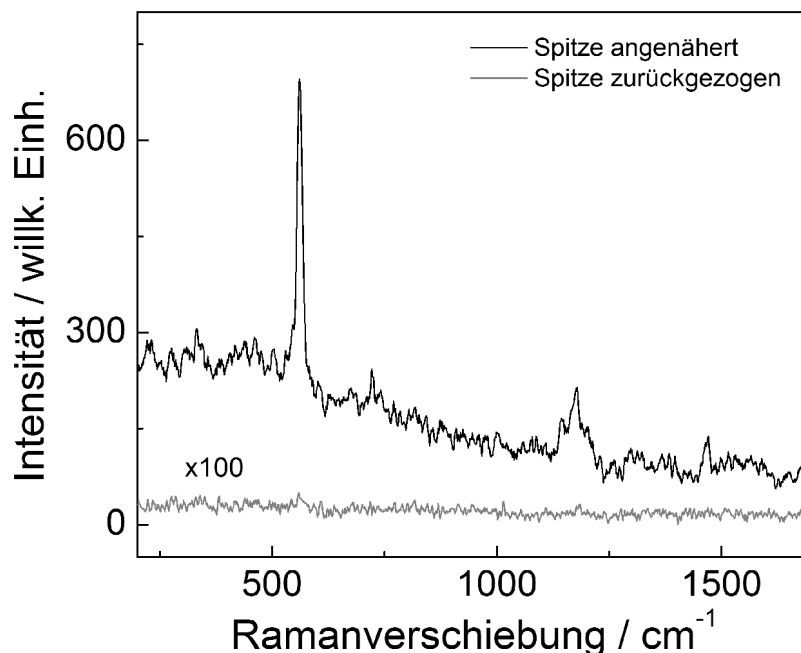


Abb. 4.15 UHV-RR- und UHV-TERR-Spektren einer Monolage Brillantkresylblau auf Pt(111). Integrationszeit: 1 s, Laserleistung: 0,4 mW.

4.2.3 Laterale Auflösung (aSNOM im Ramanmodus)

Da die Empfindlichkeit des Mikroskops für die Aufnahme von spitzenverstärkten Raman-spektren einzelner Brillantkresylblau-Moleküle mit kurzen Integrationszeiten ausreichend ist, ist auch die nahfeldmikroskopische Abbildung der Molekülverteilung auf der Oberfläche möglich. Dabei bietet der Ramanmodus den Vorteil eines deutlich verbesserten Auflösungsvermögens, da die Ramanintensität aufgrund des elektromagnetischen Mechanismus quadratisch von der Intensitätserhöhung des Nahfelds abhängt. Dadurch weist das Gebiet, aus dem das verstärkte Ramansignal stammt, eine geringere laterale Ausdehnung auf. Als eine Art Faustregel gilt: Der Radius des Gebiets, aus dem das TERS-Signal stammt, entspricht dem halben Spitzenradius [54].

Spitzenverstärkte Ramanmikroskopie wurde z. B. von Anderson et al. an einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchen mit einer Auflösung von ~ 15 nm durchgeführt [30]. Möglicherweise kann sogar eine noch bessere Auflösung erreicht werden: Theoretische Rechnungen ergeben eine laterale Auflösung von 8 nm für eine Goldspitze mit einem Spitzenradius von 20 nm über einem Goldsubstrat [66]; andere Autoren halten sogar eine atomare Auflösung mit TERS für möglich [118].

Mit dem vorgestellten Instrument gelang erstmals die hochaufgelöste ramanmikroskopische Abbildung eines einzelnen Moleküls (Abbildung 4.16 (a)). Es handelt sich dabei um dasselbe Brillantkresylblau-Molekül, das in der STM-Aufnahme in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Für die Aufnahme wurden auf der CCD die Pixel der Ramanbande bei 570 cm^{-1} zusammengefasst und deren Gesamtintensität aufgezeichnet.

Unter diesen experimentellen Voraussetzungen, d. h. mit einem wohldefinierten „hot spot“ und der weitgehenden Unterdrückung der Diffusion des untersuchten Moleküls durch Adsorption auf einer Metalloberfläche, gibt es kein spektrales Blinken [119, 120], das sonst häufig bei der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie einzelner Moleküle beobachtet wird.

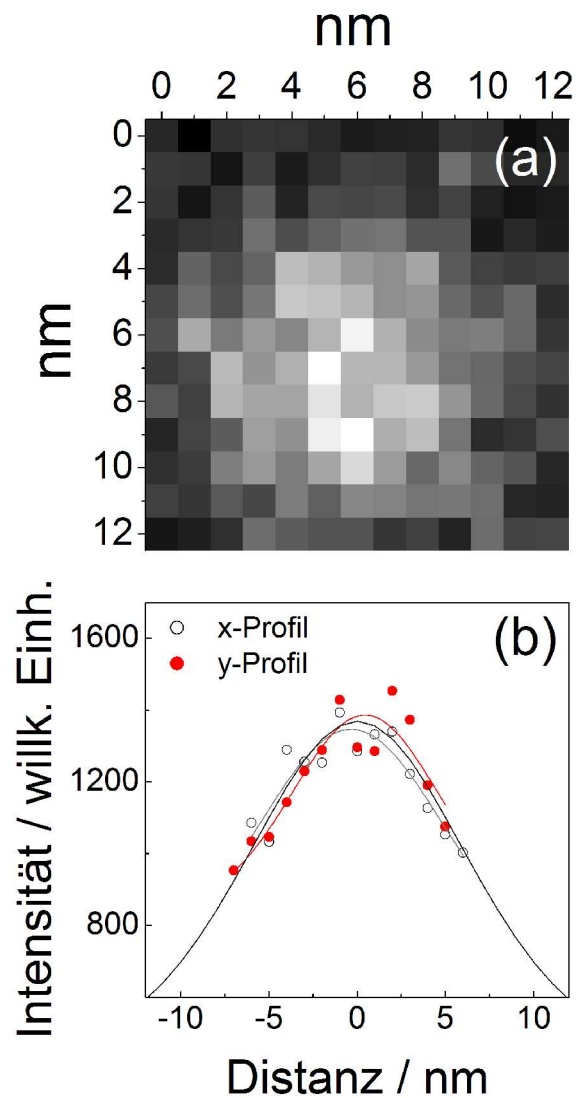


Abb. 4.16 (a) aSNOM-Aufnahme im Ramanmodus eines Brillantkresylblau-Moleküls auf einer Au(111)-Oberfläche und (b) Intensitätsprofile durch den Ursprung des Moleküls.

In Abbildung 4.16 (b) werden die Gauß-Fits der Querschnitte der Ramanintensität durch das Zentrum des Moleküls mit der berechneten Kurve der Ramanverstärkung als Funktion des Abstands von der Spitze entlang der Oberfläche [54] verglichen. Die Kurve folgt einem einfachen Modell der elektromagnetischen Verstärkung (Gleichung (4.1)), das die Verstärkung als Nahfeldwechselwirkung eines oszillierenden Dipols im Zentrum eines sphäri-

schen Teilchens mit einem Molekül beschreibt [53]. Das Modell vernachlässigt die Kopplung der Spitze mit dem Substrat, wodurch die Ausdehnung des Nahfelds stärker begrenzt würde. Jegliche Abweichungen von der perfekten Form des Spitzenkonus und -scheitels hätten jedoch einen gegenteiligen Effekt, so dass die Gleichung eine recht realistische Ausdehnung ergibt.

$$I(r) = I(0) \left(1 + \frac{r^2}{(R_S + d)^2} \right)^{-6} + I(bg) . \quad (4.1)$$

Für die theoretische Kurve in Abbildung 4.16 (b) wurden die Intensität des Spektrums der Tunnelspitze über dem unbedeckten Substrat als konstanter Hintergrund $I(bg)$ und die Intensität der Bande bei 570 cm^{-1} des Einzelmolekülspektrums in Abbildung 4.14 als $I(0)$ gesetzt. Ein Spitzenradius von $R_S = 20 \text{ nm}$ wurde ebenfalls angenommen.

Den Zusammenhang zwischen dem Ramanverstärkungsprofil der Spitze und der Auflösung des spitzenverstärkten Ramanbilds zeigt folgendes Gedankenexperiment: Ein einzelner Ramanstreuer wird auf einer ebenen, homogenen Oberfläche platziert und die Sonde über diese gerastert. Abgesehen von dem konstanten Signal der Spitze enthält dann die detektierte Intensität jedes Bildpunkts den jeweiligen Beitrag des Streuers, der proportional zur relativen, von der Entfernung des Streuers zur Spitze abhängigen Ramanverstärkung ist.

Die Halbwertsbreite der Intensitätsprofile in Abbildung 4.16 (b) beträgt $\sim 15 \text{ nm}$. Die deutliche Übereinstimmung der theoretischen und der experimentell ermittelten Kurve zeigt, dass das angewandte Modell das TER-Profil sehr gut beschreibt.

Im folgenden wird, basierend auf demselben Modell, eine Formel zur Abschätzung der optischen lateralen Auflösung der spitzenverstärkten Ramanmikroskopie hergeleitet. Sind auf einer ebenen Oberfläche n gleiche Streuer mit den Koordinaten (x_i, y_i) verteilt, so berechnet sich unter Vernachlässigung des konstanten Beitrags $I(bg)$ das theoretische Intensitätsprofil einer TER-mikroskopischen Aufnahme nach Gleichung (4.2).

$$I(x, y, \omega) = \sum_i^n I_i(x_i, y_i, \omega) \left[1 + \frac{(x_i - x)^2 + (y_i - y)^2}{(R_S + d)^2} \right]^{-6}. \quad (4.2)$$

Folglich ist bei nur zwei Streuern auf der Oberfläche die Signalintensität am Mittelpunkt ihrer Verbindungsstrecke Δx , d. h. dem Minimum des Intensitätsprofils, das Ergebnis von Gleichung (4.3)

$$I_{\min}(\omega) = I(x_i, y_i, \omega) \left[\frac{2(R_S + d)^2}{(R_S + d)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta x\right)^2} \right]^6. \quad (4.3)$$

Durch Umformung erhält man einen Ausdruck für Δx in Abhängigkeit von einem Schwellenwert m der relativen Signalintensität am Minimum des Profils (Gleichung (4.4)).

$$\Delta x = (R_S + d) 2 \left[\left(\frac{m}{2} \right)^{-\frac{1}{6}} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad ; \quad m = \frac{I_{\min}(\omega)}{I(x_i, y_i, \omega)}. \quad (4.4)$$

Die Halbwertsbreite des TER-Profiles eines einzelnen Streuers entspricht in etwa der optimalen lateralen Auflösung Δx_{\min} eines ramanmikroskopischen Bilds. Daher erhält man durch Einsetzen von $m = 1$ in Gleichung (4.4) eine recht einfache Faustregel für die optische Auflösung der spitzenverstärkten Ramanmikroskopie einzelner Moleküle: Die minimale Entfernung Δx_{\min} zwischen zwei gleichen Punktstreuern auf einer planen Oberfläche, die gerade noch aufgelöst werden kann, entspricht ungefähr 70 % der Summe von Spitzenradius R_S und Breite des Tunnelkontakts d (Gleichung (4.5)).

$$\Delta x_{\min} = 0,7(R_S + d). \quad (4.5)$$

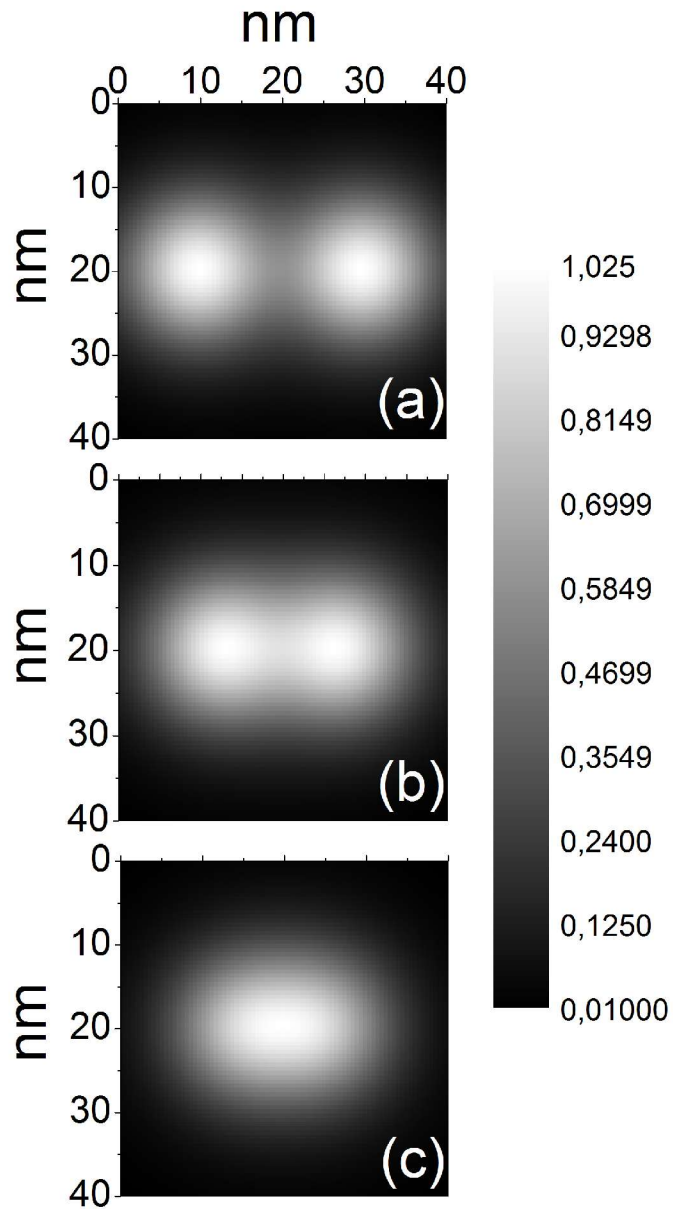


Abb. 4.17 Nach Gleichung (4.2) berechnete Intensitätsprofile zweier Punktstreuer mit einem Abstand von (a) 20 nm, (b) 15 nm und (c) 10 nm; $R_S = 20$ nm; $d = 1$ nm.

Zur Veranschaulichung der Auflösungsgrenze sind in Abbildung 4.17 drei nach Gleichung (4.2) berechnete Intensitätsprofile für Entfernungen Δx von 10, 15 und 20 nm zwischen zwei Streuern dargestellt. Für $R_S = 20$ nm und $d = 1$ nm kann ein Abstand von 15 nm gerade noch aufgelöst werden; bei einem geringeren Abstand sind die beiden Streuer nicht mehr unterscheidbar.

Ein weiteres Beispiel für die spitzenverstärkte Ramanabbildung einer Oberfläche ist in Abbildung 4.18 zu sehen. Die STM-Aufnahme zeigt eine gestufte Au(111)-Oberfläche mit Brillantkresylblau-Clustern, die bevorzugt an Stufenplätzen adsorbiert sind. Ein Scan der Intensität der Ramanbande bei 570 cm^{-1} entlang dem Pfeil löst die Cluster, die einen Abstand von ca. 20 nm haben, deutlich auf. Ihre Lage stimmt mit der Position der Molekülcluster im STM-Höhenprofil überein.

Ähnliche Experimente mit Brillantkresylblau wurden von Stöckle et al. an Luft durchgeführt [23]. Sie untersuchten größere Mengen des Farbstoffs, die auf ein Glassubstrat aufgetragen wurden, und erzielten eine Steigerung des Ramansignals um einen Faktor von mehr als 30 und eine laterale Auflösung von ~ 55 nm mit einem silberbeschichteten AFM-Cantilever von 50 nm Durchmesser.

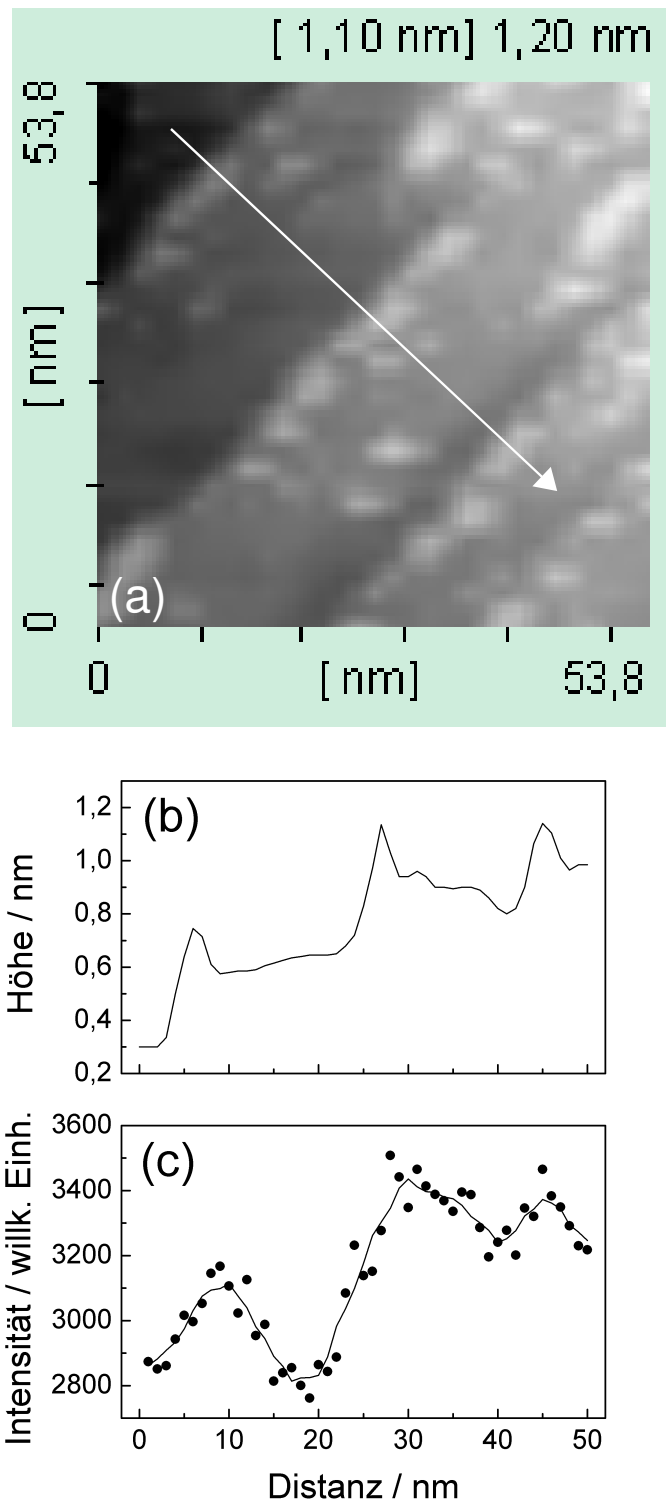


Abb. 4.18 Gestufte Au(111)-Oberfläche mit Brillantkresylblauclustern; (a) STM-Aufnahme, (b) Höhenprofil und (c) Intensitätsprofil der Bande bei 570 cm^{-1} entlang dem Pfeil.