
Zusammenfassung und Ausblick

Das in dieser Arbeit vorgestellte Rasternahfeldmikroskop ohne Apertur dient zur Beobachtung unterschiedlicher optischer Prozesse wie etwa Ramanstreuung und Fluoreszenz aus einem extrem kleinen Volumen ($< 20 \times 20 \times 5 \text{ nm}^3$). Adsorbate auf Oberflächen, aber auch dünne Schichten können untersucht werden. Es liefert sowohl chemische als auch topographische Informationen mit einer Auflösung von wenigen Nanometern und kann im Ultrahochvakuum bzw. in der Gasphase eingesetzt werden. Die Konstruktion beinhaltet einige entscheidende technische Verbesserungen gegenüber vergleichbaren konventionellen Instrumenten [121].

Die zentrale Idee des Aufbaus beruht auf der Verwendung eines Parabolspiegels mit hoher numerischer Apertur als fokussierendes Element und als Sammeloptik, wobei der PS in einem “scanning probe microscopy” (SPM)-Messkopf integriert ist. Ein parabolischer Spiegel zeichnet sich durch eine hervorragende räumliche Auflösung und Sammeleffizienz für Streulicht aus dem Fokus aus, reagiert jedoch extrem empfindlich auf Abweichungen der Strahlqualität und -richtung. Daher wurden das SPM und alle wichtigen optischen Elemente auf einer kompakten Plattform vereint, um eine stabile Kopplung von Ramanoptik und SPM zu gewährleisten. Durch die Faltung des Strahlengangs beansprucht das Mikroskop ein minimales Volumen und kann erstmals vollständig in eine Vakuumkammer integriert werden.

Die Aufweitung des Laserlichts erfolgt direkt bei Eintritt in das Mikroskop, d. h., in der gesamten Optik wird mit einem parallelen Strahl mit großem Durchmesser gearbeitet. Dadurch kann hier die Justage, im Vergleich zu einem Aufbau mit der Strahlaufweitung an späterer Stelle, mit größerer Genauigkeit erfolgen. Der modulare Aufbau der Ramanoptik mit unterschiedlichen Kollimationsobjektiven für Laser und Streulicht sorgt durch die ge-

trennte Einstellung der Brennweiten, die bei Verwendung eines einzigen Objektivs nicht möglich ist, für eine optimale Einkopplung des Streulichts in die Glasfaser.

Der gesamte optische Aufbau ist so konzipiert, dass ein äußerst scharfer Fokus sowie maximale Intensität des Streulichts nur durch die Verstellung des Parabolspiegels erzielt wird. Zu diesem Zweck ist der Spiegel auf einem piezogetriebenen Verstelltisch mit fünf Freiheitsgraden angebracht.

Das Design des optischen Aufbaus und seine Integration in das SPM erlauben simultane Mikroskopie mit dem SPM mit atomarer Auflösung, optische Mikroskopie mit etwas reduzierter Auflösung (einige nm), Spektroskopie (d. h. chemische Analyse bzw. Identifizierung) und die in dieser Arbeit nicht untersuchte Detektion von tunnelstrominduzierter Lichtemission. Möglich ist auch eine simultane Beobachtung unterschiedlicher Spektralbereiche durch Aufteilung des Streulichts in mehrere Zweige.

Ortsabhängige TERS-Messungen ergaben für linear polarisiertes Laserlicht mit einer Wellenlänge von 633 nm eine Halbwertsbreite des Fokus auf der Substratoberfläche von 375 nm ($0,59 \lambda$) parallel und 530 nm ($0,84 \lambda$) senkrecht zur Polarisationsrichtung. Durch Verwendung von Licht mit radialer Polarisation kann die laterale Ausdehnung des Fokus auf eine noch kleinere Fläche mit einer Halbwertsbreite von 300 nm ($0,47 \lambda$) verringert werden. Für eine scharfe Fokussierung muss die optische Achse des Parabolspiegels präzise mit der Richtung des einfallenden parallelen Strahls übereinstimmen; bereits durch eine Abweichung $40 \mu\text{rad}$ wird die Intensität des beobachtbaren Ramansignals halbiert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Polarisation des einfallenden Lichts nicht nur die Fokusschärfe sondern auch den Ramanverstärkungsfaktor maßgeblich beeinflusst. Wegen der hohen numerischen Apertur des Parabolspiegels ist bei radial polarisierter Anregung die longitudinale Komponente des elektrischen Felds im Fokus – und somit auch die Feldverstärkung durch die Tunnelspitze – maximal.

Messungen an Silizium und Brillantkresylblauadsorbaten auf monokristallinen Gold- und Platinoberflächen im Ultrahochvakuum mit radial polarisiertem Anregungslicht ergaben Ramanverstärkungen im Bereich von 10^5 – 10^6 . Bei voller Bedeckung der Oberfläche

stammt das Signal von ungefähr 90 Molekülen in einem kleinen Bereich unterhalb der Tunnelspitze mit einem Durchmesser von ~15 nm.

Eine elektromagnetische Verstärkung in der Größenordnung von 10^6 reicht, zumindest bei resonanter Anregung, für den Nachweis einzelner Moleküle aus. Dies wurde hier mit der Aufnahme des Ramanspektrums eines einzelnen Brillantkresylblau-Moleküls auf Au(111), das gleichzeitig mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildet wurde, demonstriert. Erstmals wurde ein einzelnes Molekül, ebenfalls ein Brillantkresylblaumolekül auf einer Au(111)-Oberfläche, mittels spitzenverstärkter Ramanmikroskopie abgebildet, wobei eine optische Auflösung von ~15 nm erzielt wurde. Die TER-Mikroskopie von Adsorbaten wird durch die Abwesenheit von Sauerstoff im Ultrahochvakuum erleichtert, da die Ausbleichrate stark verringert ist und somit eine längere Belichtungsdauer des Probenausschnitts möglich ist.

Durch einige instrumentelle Änderungen kann der Einsatzbereich des Mikroskops erweitert und eventuell die Leistung noch verbessert werden. So könnte beispielsweise der STM-Scanner durch eine Scaneinheit desselben Herstellers, die neben der Rastertunnel- auch die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht, ersetzt werden. Dadurch wäre das Instrument auch für Messungen an nichtleitenden Oberflächen verwendbar. Eine weitere, aufwändige, aber sehr sinnvolle Maßnahme wäre der Einbau eines lateralen Rastertisches für die Probe. Zur Zeit kann nur die Spitze gerastert werden, weshalb bei ramanmikroskopischen Aufnahmen stets das TERS-Profil mit dem Intensitätsprofil des Fokus überlagert wird und nur ein sehr kleiner Rasterbereich zur Verfügung steht.

Zukünftig sollten auch Silber- anstelle von Goldtunnelspitzen für TERS-Experimente verwendet werden. Diese liefern mindestens eine ebenso große Feldverstärkung im gesamten sichtbaren Frequenzbereich, bilden aber an Luft recht schnell eine Oxidschicht. Im Ultrahochvakuum könnten sie also erstmals vernünftig eingesetzt werden. Wo die optimale Anregung der Oberflächenplasmonen des Silbers erfolgt, muss zunächst ermittelt werden, da die Resonanz lokaler Oberflächenplasmonen einer Silberspitze stark auch vom Substratmaterial abhängt. Muss etwa ein grüner Laser verwendet werden, müssten einige Komponen-

ten wie die Singlemodefaser, Kantenfilter und Gläser mit einer Antireflexionsbeschichtung ausgetauscht werden.

Bisher ist der Einsatzbereich des vorgestellten Instruments ausschließlich auf bekannte Modellsysteme beschränkt, wodurch die Charakterisierung der Geräteeigenschaften erleichtert wird. Die Entwicklung dieses Mikroskops zielt jedoch u. a., besonders in Anbetracht der Möglichkeiten im Ultrahochvakuum, auf die Untersuchung katalytischer Reaktionen an Einkristalloberflächen oder auch oxidgetragenen Nanopartikeln ab. Mit Hilfe lokaler Spektroskopie und der ramanmikroskopischen Abbildung des Substrats mit äußerst geringer Auflösung, eventuell in Kombination mit ultrakurzen Belichtungs- und Integrationszeiten, könnten Reaktions- und Zwischenprodukte nachgewiesen und Adsorptionsplätzen zugeordnet werden.