

Raman spectroscopy and light emission at metal surfaces enhanced by the optical near-field of a scanning tunneling tip

zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von

Gennaro Picardi

Mai 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis Dezember 2002 unter Betreuung durch Prof. Gerhard Ertl and Dr. Bruno Pettinger am Fritz-Haber-Institut (FHI) der Max-Planck-Gesellschaft (MPG) in Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

2. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2003

Kurzzusammenfassung

Silber oder Gold-Kolloide, aber auch andere Metall-nano-Strukturen zeigen charakteristische optische Resonanzen durch Anregung lokalisierter Oberflächen Plasmonen (LSP). Diese sind auf kleine räumliche Bereiche beschränkt und erzeugen dort hohe elektromagnetische Felder. Darauf beruht auch die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS), wobei die rauhe Metalloberfläche gleichzeitig als Träger der Moleküle und als Raman-Verstärker agiert. Dabei sind Adsorbat-Substrat Wechselwirkung und Verstärkung nahezu unseparierbar miteinander verknüpft. Ein neues experimentelles Konzept entkoppelt Adsorptions- und Verstärkungsprozesse. Eine STM Tunnelspitze (aus Ag oder Au) dient als externer Verstärker, da dort ebenfalls lokalisierte Oberflächenplasmonen angeregt werden können und dort hohe Nahfelder erzeugen. Für Moleküle direkt unterhalb der Tunnelspitze, aber adsorbiert auf dem Metall, findet eine hohe Nahfeld-Verstärkung der Raman Prozesse statt (TERS). Dieser Ansatz kann zur Entwicklung spektroskopischer Werkzeuge mit hoher räumlicher Auflösung führen bis hin zur Spektroskopie einzelner Moleküle. TERS Experimente wurden an zwei verschiedenen Ramanstreuern durchgeführt, dem Farbstoff Brilliant Cresyl Blue (BCB), sowie dem Cyanidion. Bringt man eine Ag-Spitze in Tunnelkontakt mit einer glatten mit BCB bedeckten Au-Oberfläche, so beobachtet man einen vielfachen Anstieg der Ramanintensität. Die hohen lokalen Verstärkungsfaktoren von 10^4 bedeuten, dass nur einige tausend Moleküle an TERS beteiligt sind. An rauhen Au-Oberflächen wurden kombinierte SERS und TERS Spektren von adsorbierten CN^- Ionen aufgenommen. Deren Analyse zeigt auch hier, dass TERS eine lokale, weil über eine kleine Gruppe von Molekülen mittelnde Spektroskopie ist. Lokalisierte Oberflächen Plasmonen (LSP) können auch durch Elektronen angeregt werden, die durch die Barriere zwischen Tunnelspitze und Metalloberfläche tunneln. Ihre Lichtemission zeigt eine Anzahl diskreter Moden, die sich bis in den nahen IR-Bereich erstrecken. Ihre Energien hängen sowohl von den Parametern der Tunnelbarriere als auch von der lokalen Topographie der Metalloberfläche ab, Informationen, die für die weitere Optimierung der TERS Experimente nützlich sind.

Abstract

Silver and gold colloids, but also other metal nano-structures show specific optical resonances due to the excitation of localized surface plasmons (LSP). They are confined to small spatial regions and create there high electromagnetic fields. This is also the basis of the surface enhanced Raman scattering (SERS), where the rough metal surface acts simultaneously as support for the molecules and as Raman-enhancer. Thus, adsorbate-substrate interaction and enhancing processes are nearly inseparably interconnected. A new concept decouples adsorption and enhancing processes. A STM tunneling tip serves as external enhancer, since localized surface plasmons can also be excited in the tip apex, providing a high near-field enhancement. For molecules in the close vicinity of the tip, but adsorbed at the metal, a tip-enhanced Raman scattering (TERS) can be observed. This approach can lead to the development of spectroscopic tools with high spatial resolution, ultimately permitting single molecule spectroscopy. TERS experiments have been conducted at two different Raman scatterers, the dye Brilliant Cresyl Blue (BCB) and the cyanide ion. If a illuminated silver tip is brought into tunneling contact with a smooth, BCB covered Au-surface, a substantial rise of the Raman intensity can be observed. The high enhancement of about 10^4 , centered underneath the tip apex, means that only a few thousand molecules contribute to TERS. At rough Au-surfaces combined SERS and TERS spectra were recorded for adsorbed cyanide ions. Their analyses prove also for this case that TERS is a local spectroscopy, averaging over a rather small ensemble of molecules. Localized surface plasmons (LSP) can also be excited by electrons tunneling through the gap between the tip apex and the metal surface. Their light emission shows a number of discrete modes extending into the near-IR region. Their energies depend on the parameters of the tip and the tunnel junction including the local topography of the metal surface, information that is useful for further optimizing the TERS experiments.

Publications

From this work the following publications appeared:

Bruno Pettinger, Gennaro Picardi, Rolf Schuster and Gerhard Ertl,
Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Towards Single Molecule Spectroscopy,
Electrochemistry, **12**, 942-949 (2000).

Bruno Pettinger, Gennaro Picardi, Rolf Schuster and Gerhard Ertl,
Surface-Enhanced and STM-Tip-Enhanced Raman Spectroscopy at Metal
Surfaces,
Single Molecule, **3**, 285-294 (2002).

Bruno Pettinger, Gennaro Picardi, Rolf Schuster and Gerhard Ertl,
Surface-enhanced and STM-tip enhanced Raman Spectroscopy of CN^- ions at
Gold Surfaces,
J. Electroan. Chem., In Press (2003).

*A Borges e Dostoievskij,
A Kafka e Beckett.*

Contents

1	Introduction	6
2	Fundamentals	14
2.1	Raman spectroscopy	14
2.2	Surface enhanced Raman spectroscopy	16
2.2.1	Surface plasmon polaritons	17
2.2.2	Electromagnetic enhancement	21
2.2.3	Chemical enhancement	24
2.3	Tip enhanced Raman spectroscopy	25
2.4	Scanning tunneling microscopy	35
2.5	Light emission from tunneling junctions	37
3	Experimental	46
3.1	The set-up	46
3.2	The optics	48
3.3	Film preparation	49
3.4	Tip preparation	51
3.5	Chemicals and reagents	55
3.6	Optics for STM-Emitted light detection	56
4	Tip enhanced Raman Spectroscopy	60
4.1	Brilliant Cresyl Blue	60
4.2	Cyanide	73
4.3	Overview on literature data concerning TERS	85
4.4	Carbon fluctuations	87
5	STM Light Emission	96
5.1	Gold-gold junctions	96
6	Conclusions	114

